Diss. Caen 1961

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE DES MERCAPTANS PAR VOIE CATALYTIQUE

Philippe LALET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542709_0026

T H E S E S

Présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de CAEN

pour obtenir

le Titre d'Ingénieur-Docteur

par

Philippe LALET

Ingénieur-Chimiste

Licencié ès-Sciences

BIBLIOTHEQUE
CAEN

lère Thèse - Contribution à la synthèse des mercaptans par voie catalytique.

2ème Thèse - Propositions données par la Faculté : Structures moléculaires du soufre.

Soutenues le 29 Juin 1961

JURY - M. N.LOZAC'H, Doyen — Président
M. J.VIALLE, — Examinateur
M. J.M.CONIA — Examinateur

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE CAEN
FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1960-1961

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale)
	APERY	Professeur (Calcul différentiel et intégral)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	BACHELET	Professeur (Chimie)
	MALLIAVIN	Professeur (Mathématiques)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	PHAM	Professeur (Mathématiques)
	GIACOMO	Professeur (Physique)
	REY	Professeur (Zoologie)
	MONIER	Professeur (Minéralogie)
	CONIA	Professeur (Chimie)
	PAREYN	Professeur (Géologie)
	ROMANET	Professeur (Chimie)
	BINET	Professeur sans chaire (Botanique)
	NATAF	Professeur sans chaire (Mathématiques)
	THUREAU	Professeur sans chaire (Electronique)
	DOGUET	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
	CABANNES	Maître de Conférences (Physique)
	RYBAK	Maître de Conférences (Physiologie Animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Maître de Conférences (Physique)
	GIRAULT	Maître de Conférences (Mathématiques)
	SCHAAL	Maître de Conférences (Chimie)
	GEFFROY	Maître de Conférences (Mathématiques)
	BARRAT	Maître de Conférences (Physique)
	BERNARD	Maître de Conférences (Chimie)
	LEGROS	Maître de Conférences (Physique)
	GAULT	Maître de Conférences (Chimie)
	SALMON	Maître de Conférences (Physique)
Mlle	DEMEUSY	Maître de Conférences (Biologie)
MM.	MOLLIER	Maître de Conférences (Chimie)
	PINAZZI	Maître de Conférences (Chimie)
	GRAF	Maître de Conférences (Physique)
	KAUFFMANN	Maître de Conférences (Microbiologie)
Mme	CONNES	Maître de Conférences (Physique)
M.	CAUCAL	Secrétaire Principal des Facultés.

A Monsieur le Professeur

J. VIALLE

A ma famille.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie de l'Université de CAEN sous la direction de Monsieur le Professeur J. VIALLE.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma plus profonde gratitude pour ses conseils et l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches.

Je prie Monsieur le Doyen N. LOZAC'H, de croire à ma plus respectueuse reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur J.M. CONIA qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tiens également à remercier la Société Nationale des Pétrole d'AQUITAINE pour l'aide constante qu'elle a bien voulu m'apporter. Ma reconnaissance va particulièrement à Messieurs VILLE, DE LABRUNIERE et BAPSERE, qui ont suivi mon travail avec intérêt.

Je remercie mes camarades et le personnel des divers services de leur amabilité et de leur collaboration.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

PRELIMINAIRES :

Heptasulfure de rhénium 3
Appareillage utilisé 6
Dosage des mercaptans 8
Dérivés caractéristiques 12

PREMIERE PARTIE :

Préparation des mercaptans à partir de carbures éthyléniques 14
Partie expérimentale 16

SECONDE PARTIE :

Préparation de mercaptans à partir d'alcools 21
Partie expérimentale 23

TROISIEME PARTIE :

Préparation de mercaptans à partir d'aldéhydes ou de cétones 29
Partie expérimentale 33

QUATRIEME PARTIE :

Préparation de mercaptans à partir d'acides ou de leurs esters
Acides saturés 38
Acides éthyléniques 41
Diacide (acide adipique) 44
Esters 44
Partie expérimentale 47
Spectres I.R. des mercaptans 60

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Les mercaptans aliphatiques, contenant au moins huit atomes de carbone, présentent un intérêt certain en Chimie Appliquée.

Leurs débouchés les plus intéressants sont situés dans les domaines suivants :

- la fabrication des caoutchoucs et des matières plastiques, où ils sont généralement utilisés comme agents de transfert de chaîne
- les lubrifiants
- les détergents.

L'odeur désagréable, qui a limité l'utilisation des mercaptans légers, est très atténuée dès que la chaine aliphatique contient 12 atomes de carbone, ce qui est un élément favorable à l'utilisation des mercaptans lourds.

D'après N. CONTANTINESCU (16), la littérature technique connait trois groupes de méthodes permettant de les préparer :

- Action du sulfhydrate de sodium sur un sulfate d'alkyle.
- Action du sulfhydrate de sodium sur un chlorure d'alkyle.
- Méthodes catalytiques.

Les procédés par voie catalytique présentent de nombreux avantages et ils tendent à se développer de plus en plus. De nombreux brevets revendiquent la synthèse des thiols par action de l'hydrogène sulfuré, ou d'un corps susceptible de lui donner naissance, sur des composés organiques divers, en présence d'un catalyseur. Ce dernier est généralement un oxyde ou un sel métallique, en particulier un sulfure.

L'exposé qui suit est consacré à l'étude de l'utilisation d'heptasulfure de rhénium pour catalyser diverses réactions permettant de préparer des mercaptans à partir de matières premières facilement accessibles. Les résultats de nos expériences sont groupés selon la nature chimique du composé de départ. Nous avons utilisé successivement des carbures éthyléniques, des alcools, des aldéhydes ou des cétones, des acides carboxyliques ou leurs esters.

* *

*

PRELIMINAIRES

I - HEPTASULFURE DE RHENIUM.

Le rhénium et certains de ses dérivés (oxydes, sulfures et séléniures) sont de bons catalyseurs d'hydrogénation. Dès 1930, on utilise l'heptasulfure dans l'hydrogénation du charbon et des goudrons (12). En 1956 H. Smith BROADBENT et ses collaborateurs trouvent que le rhénium possède une activité catalytique définie dans les réactions d'hydrogénation (3), et ils étudient, en particulier, le noir de rhénium. Par une étude comparée des propriétés catalytiques de divers sulfures métalliques (rhénium, cobalt, molybdène), ils montrent que l'heptasulfure de rhénium est un catalyseur de choix pour réduire les composés non saturés contenant du soufre (13). D'après les mêmes auteurs, la propriété la plus intéressante des dérivés du rhénium est leur grande activité dans la réduction des acides carboxyliques en alcools (3). ARETOS (2) utilise l'heptasulfure de rhénium comme catalyseur d'hydrogénation dans les séries du thiophène et des dithiole-1,2 thiones-3. Il met également en évidence les possibilités de ce sel dans la synthèse catalytique des mercaptans, par action du soufre et de l'hydrogène sur divers types de composés organiques : alcools, aldéhydes, cétones et nitriles.

C'est ce dernier aspect des propriétés catalytiques de l'heptasulfure de rhénium qui retiendra particulièrement notre attention. La préparation du catalyseur est très simple et ses propriétés ne varient pas au cours d'un stockage prolongé. Le seul inconvénient qui peut limiter son emploi est son prix élevé.

I-1 - PREPARATION DE L'HEPTASULFURE DE RHENIUM.

Trois méthodes permettent de l'obtenir:

- Action de l'acide sulfhydrique sur le perrhénate de potassium en milieu chlorhydrique (23) :

- Action du thiosulfate de sodium sur le perrhénate de potassium en milieu chlorhydrique :

$$2\,KReO_4 + 7\,Na_2S_2O_3 + 2\,HCl \longrightarrow Re_2S_7 + 2\,KCl + 7\,Na_2SO_4 + H_2O$$

- Action de la thioacétamide sur le perrhénate de potassium en milieu acide :

$$CH_3CSNH_2 + 2\,H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CO_2NH_4 + H_2S$$

$$2\,KReO_4 + 7\,H_2S + 2\,HCl \longrightarrow Re_2S_7 + 2\,KCl + 8\,H_2O$$

D'après ARETOS (2), des échantillons obtenus par les trois méthodes précédentes, ont des propriétés catalytiques comparables, mais le second procédé est le plus commode. W. GEILMANN et H. BODE qui ont utilisé cette réaction à des fins analytiques (23) font les remarques suivantes :

la précipitation est quantitative lorsqu'on utilise de l'acide sulfurique 2 à 10 N, ou de l'acide chlorhydrique 1 à 4 N, et un gros excès de thiosulfate,

pour que le précipité se rassemble bien et puisse être filtré facilement il faut que le temps d'ébullition des réactifs mis en présence soit de 40 minutes au moins; une ébullition trop longue entraîne un risque d'oxydation.

Nous avons trouvé que pour préparer quelques dizaines de grammes d'heptasulfure de rhénium avec un rendement pratiquement quantitatif et en utilisant un milieu acide correspondant aux concentrations recommandées par W. GEILMANN et H. BODE, il suffit d'utiliser environ deux fois la quantité de thiosulfate théoriquement nécessaire, soit 7 mol.g par ion perrhénate.

I-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Le tableau I (p. 5) résume les résultats obtenus au cours des différents essais ; en effectuant la réaction suivant les quantités stoechiométriques le rendement en heptasulfure de rhénium reste inférieur à 50 % (Exp. 1-2), lorsque le temps de réaction passe de 40 minutes à 3 heures, il atteint 77,5 % (Exp. 3). En utilisant deux fois plus de thiosulfate, le rendement est pratiquement quantitatif (Exp. 4 à 8).

Nous retiendrons donc le mode opératoire suivant :

On ajoute peu à peu le thiosulfate de sodium (7 moles/ion perrhénate), à une solution bouillante de perrhénate de potassium à 3 % dans l'acide chlorhydrique 4 N. Après 40 minutes d'ébullition, on laisse reposer une nuit. Le précipité est filtré, lavé à l'acide chlorhydrique 4 N, à l'eau, puis séché

TABLEAU I

Exp.	Réactifs	Quantité de réactif	Temps de réaction (en mn)	Re_2S_7 (en g)	Rdt %
1	Perrhénate de potassium Hyposulfite de sodium Acide chlorhydrique 4 N	30 g (1 mole) 58 g (3,5 moles) 700 cm^3	40	14	46
2	Perrhénate de potassium Hyposulfite de sodium Acide chlorhydrique 4 N	10 g (1 mole) 21 g (3,5 moles) 330 cm^3	40	4,3	43
3	Perrhénate de potassium Hyposulfite de sodium Acide chlorhydrique	30 g (1 mole) 58 g (3,5 moles) 700 cm^3	180	24	77,5
4	Perrhénate de potassium Hyposulfite de sodium Acide chlorhydrique 4 N	30 g (1 mole) 100 g (7 moles) 700 cm^3	50	30	97
5	Perrhénate de potassium Hyposulfite de sodium Acide chlorhydrique 4 N	15 g (1 mole) 50 g (7 moles) 350 cm^3	40	14	93,5
6	Perrhénate de potassium Hyposulfite de sodium Acide chlorhydrique 4 N	27 g (1 mole) 100 g (7 moles) 700 cm^3	40	26	96,5
7	Perrhénate de potassium Hyposulfite de sodium Acide chlorhydrique 4 N	38 g (1 mole) 141 g (7 moles) 1000 cm^3	40	36	95
8	Perrhénate de potassium Hyposulfite de sodium Acide chlorhydrique 4 N	40 g (1 mole) 145 g (7 moles) 1000 cm^3	40	38	95

à l'air. On enlève les dernières traces d'eau par distillation azéotropique en présence de xylène. Quand le xylène passe clair, on filtre à chaud sur verre fritté. Séché à l'air, l'heptasulfure de rhénium se présente sous forme d'une poudre noire.

On peut déposer l'heptasulfure de rhénium sur de la ponce. Pour cela, on ajoute la ponce à la solution bouillante de perrhénate dans l'acide chlorhydrique et laisse refroidir pour permettre au liquide d'imprégner les grains. Après une à deux heures de repos, on porte le mélange à l'ébullition et on ajoute le thiosulfate de sodium. La réaction est poursuivie comme précédemment.

Le catalyseur peut être récupéré après une réaction. Pour cela on le filtre, le lave à l'alcool puis à l'éther, et le laisse sécher à l'air.

Le perrhénate de potassium utilisé dans ce travail provient des Ets Charles BERTOLUS.

II - APPAREILLAGE UTILISE POUR LA PREPARATION DES MERCAPTANS.

II-1 - Réactions sous pression.

Elles ont été effectuées dans un autoclave "Prolabo", comprenant un four cylindrique chauffé électriquement, muni d'un système d'agitation et pouvant recevoir une bombe en acier inoxydable 18/8. Deux formats de four correspondent à deux bombes de 0,5 et 1 litre. La pression maximum d'utilisation est 300 atm., mais nous ne dépasserons pas 180 atm.

La température de la bombe, mesurée par un couple fer-constantan est stabilisé à $\pm$ 20° environ par un régulateur RIP (Chauvin et Arnoux) qui commande le chauffage du four. La pression à l'intérieur de la bombe est lue à $\pm$ 5 kg/cm^2 (pour des pressions supérieures à 30 kg/cm^2) sur un manomètre.

Description d'une opération.

La bombe, contenant les réactifs est introduite dans le four. On purge l'air par un courant d'hydrogène puis on introduit l'hydrogène sous pression. Les systèmes de chauffage et d'agitation sont mis en marche.

Lorsqu'on utilise l'hydrogène sulfuré, celui-ci est solidifié dans un tube de verre refroidi dans l'azote liquide ; le tube est alors placé dans la bombe. Dans ce cas on ne peut pas purger l'autoclave de l'air qu'il contient, avant la réaction.

II-2 - Réactions à pression atmosphérique.

On utilise le montage représenté par la fig. 1 (p. 7). Il comporte les éléments suivants :

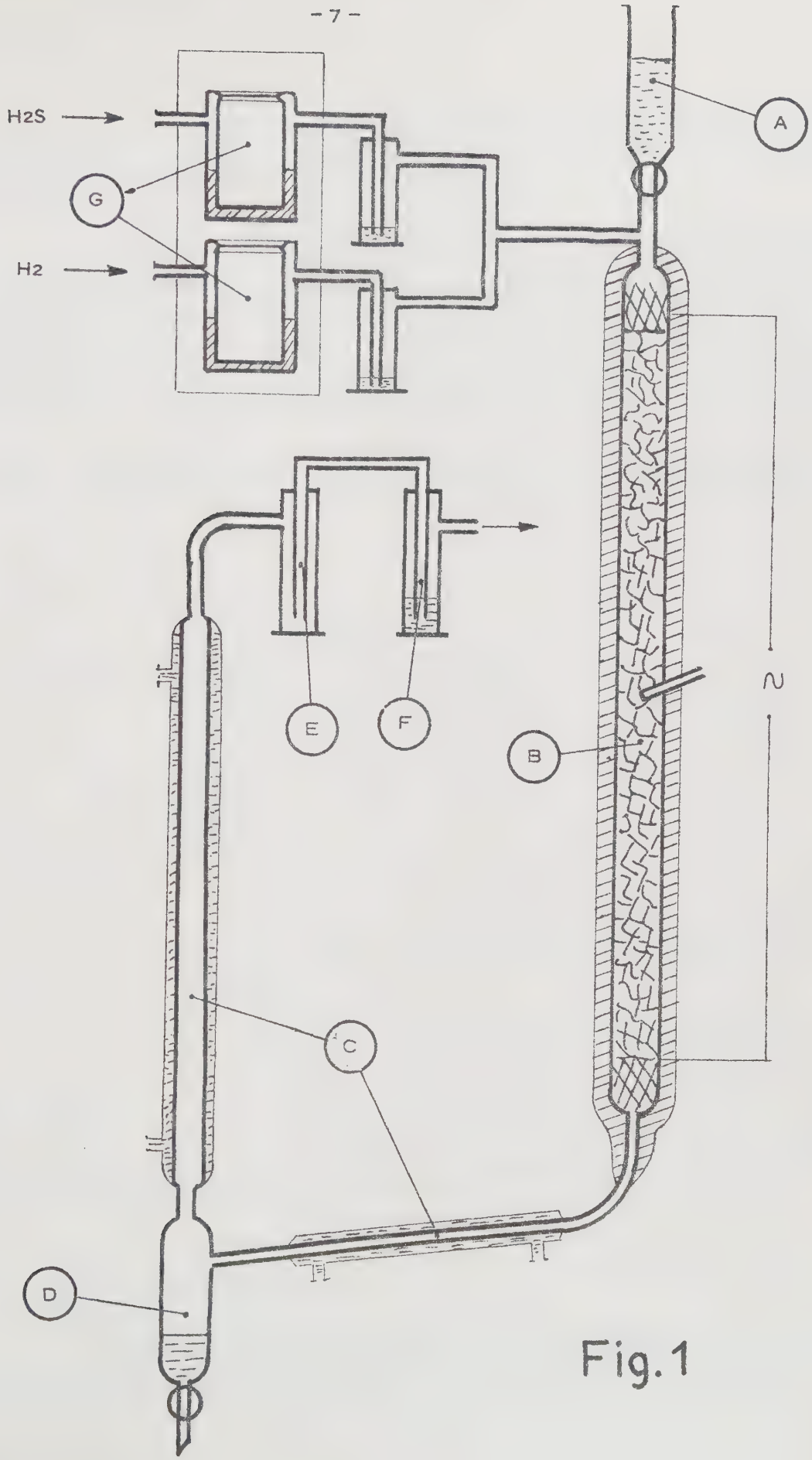


Fig.1

- Le réservoir A dans lequel on place le composé à traiter. Il est muni, à sa base, d'un robinet et d'un tube capillaire qui permettent d'obtenir un écoulement goutte à goutte du liquide.

- Le réacteur B constitué par un tube de verre (L = 80 cm, ϕ = 5 cm) comprenant, en son milieu, une gaine qui peut recevoir un couple thermoélectrique. La demi-coupe du four (fig. 2) donne une idée du revêtement : une résistance est enroulée autour du tube, entre les spires d'un cordon d'amiante (ϕ = 0,5 cm) ; elle est séparée de la paroi de verre par un ruban de tissu de quartz. Le fil utilisé a les caractéristiques suivantes : ϕ = 1 mm, r = 1,83 Ω m^{-1} (Réf. : A.B. Kanthal x 53815). La résistance totale du four est de 40 Ω . L'ensemble est calorifugé par 3 couches de tresse d'amiante.

Le réacteur contient 900 g de grains de ponce imprégnés de 23 g environ d'heptasulfure de rhénium. Ses extrémités sont remplies d'anneaux de verre.

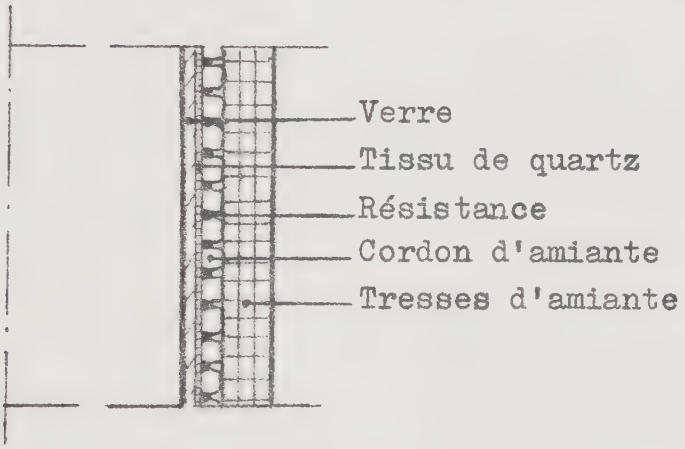


Fig. 2

- Les réfrigérants C qui condensent les produits de la réaction.

- Le récepteur D.

- Le flacon laveur à eau F précédé du flacon de garde E.

- Les débitmètres G de type classique contenant une huile de silicone.

La température du réacteur est stabilisée par un régulateur RIP commandé par le thermocouple.

III - DOSAGE DES MERCAPTANS.

De nombreux procédés chimiques ou physico-chimiques sont utilisés pour doser le groupe -SH dans les composés organiques. Nous avons choisi la méthode

d'oxydation par l'iode et le dosage potentiométrique par le nitrate d'argent.

III-1 - Principe des dosages.

III-11 - Dosage par iodométrie.

L'oxydation des thiols par l'iode les transforme en disulfures suivant l'équation :

$$2\ R\text{-}SH + I_2 \xrightarrow{\textit{pyridine}} R_2S_2 + 2\ HI$$

L'acide iodhydrique étant réducteur, la réaction peut être incomplète. On déplace l'équilibre en ajoutant de la pyridine (24). On dose le mercaptan en évaluant, soit l'iode consommé, soit l'acide iodhydrique formé (35). Dans les meilleures conditions, on peut atteindre une précision de 0,1 %.

Nous avons oxydé les mercaptans, en solution dans l'alcool et en présence de pyridine, par un excès d'une solution titrée d'iode dans l'alcool éthylique. La quantité d'oxydant consommée est déterminée par un dosage en retour à l'aide d'une solution décinormale d'hyposulfite de sodium dans l'eau. En utilisant un matériel de dosage courant, nous avons pu ainsi évaluer la pureté d'un mercaptan à 1,5 % près.

III-12 - Dosage potentiométrique.

Le mode opératoire décrit dans la littérature est dû à M.W. TAMELE et L.B. RYLAND (39). Le thiol, dissout dans une solution décinormale d'acétate de sodium dans l'éthanol, est titré par une solution décinormale de nitrate d'argent dans l'alcool isopropylique contenant 9 % d'eau. On suit la formation du mercaptide d'argent au potentiomètre entre électrodes d'argent et de calomel :

$$R\text{-}SH + AgNO_3 + CH_3CO_2^- \longrightarrow R\text{-}SAg + NO_3^- + CH_3CO_2H$$

Nous avons apporté quelques modifications à cette méthode en utilisant une solution décinormale de nitrate d'argent dans l'alcool éthylique à 96 % et un jeu d'électrodes Argent-Verre. La précision obtenue est voisine de 0,6 %.

III-2 - Réalisation des dosages.

III-21 - Dosage par iodométrie.

Nous avons préparé les solutions titrées suivantes, en utilisant, comme référence, une solution décinormale d'acide sulfurique "Fixanal" :

- Iode 0,2 N dans l'alcool éthylique à 96 %.

- Hyposulfite de sodium 0,1 N dans l'eau.

On pèse environ 1 g de mercaptan. La prise d'essai, en solution dans 10 cm^3 d'alcool éthylique, est additionnée de 20 à 30 cm^3 de solution d'iode suivant la masse moléculaire du composé étudié, jusqu'à coloration persistante. On dose l'excès d'iode par l'hyposulfite de sodium. Dans le cas des mercaptans peu solubles dans l'alcool à 96 %, on utilise un mélange éther-alcool.

La pureté du mercaptan dosé, est donnée par la formule :

$$\% \text{ R-SH} = \frac{a\left(n - n^{\circ}\frac{a^{\circ}}{a}\right).M.}{10\ P.}$$

a° = normalité de la solution d'hyposulfite de sodium

a = normalité de la solution d'iode

n° = nombre de cm^3 d'hyposulfite de sodium versés

n = nombre de cm^3 d'iode

M = masse moléculaire du mercaptan

P = prise d'essai.

La précision des pesées est de l'ordre de 0,1 mg, celle des burettes graduées de 0,05 cm^3. Si on considère les erreurs dont les préparations des liqueurs titrées, les pesées et les dosages sont entachés, on obtient par cette méthode une précision de 1,5 %.

Cette méthode de dosage des mercaptans donne rapidement des résultats satisfaisants en utilisant un matériel peu couteux.

III-22 - Dosage potentiométrique.

Nous avons préparé une solution titrée décinormale de nitrate d'argent, en dissolvant 17 g de ce sel dans 1 litre d'alcool à 96 %. Le titre est déterminé avec exactitude par un dosage à l'aide d'une solution titrée d'acide chlorhydrique "Fixanal". Nous avons, également, préparé une solution 0,1 N environ, d'acétate de sodium dans l'éthanol.

La prise d'essai de 1 g est additionnée de la solution d'acétate de sodium jusqu'à 100 cm^3 dans une fiole jaugée. On en prend 10 cm^3, on les dissout dans 150 cm^3 d'acétate de sodium et on effectue le dosage par la solution de nitrate d'argent. Les indications du potentiomètre sont portées sur un graphique en fonction du volume de réactif versé. On détermine la fin du dosage et la quantité de nitrate d'argent utilisé correspondante.

Le pourcentage de mercaptan est donné par la formule suivante :

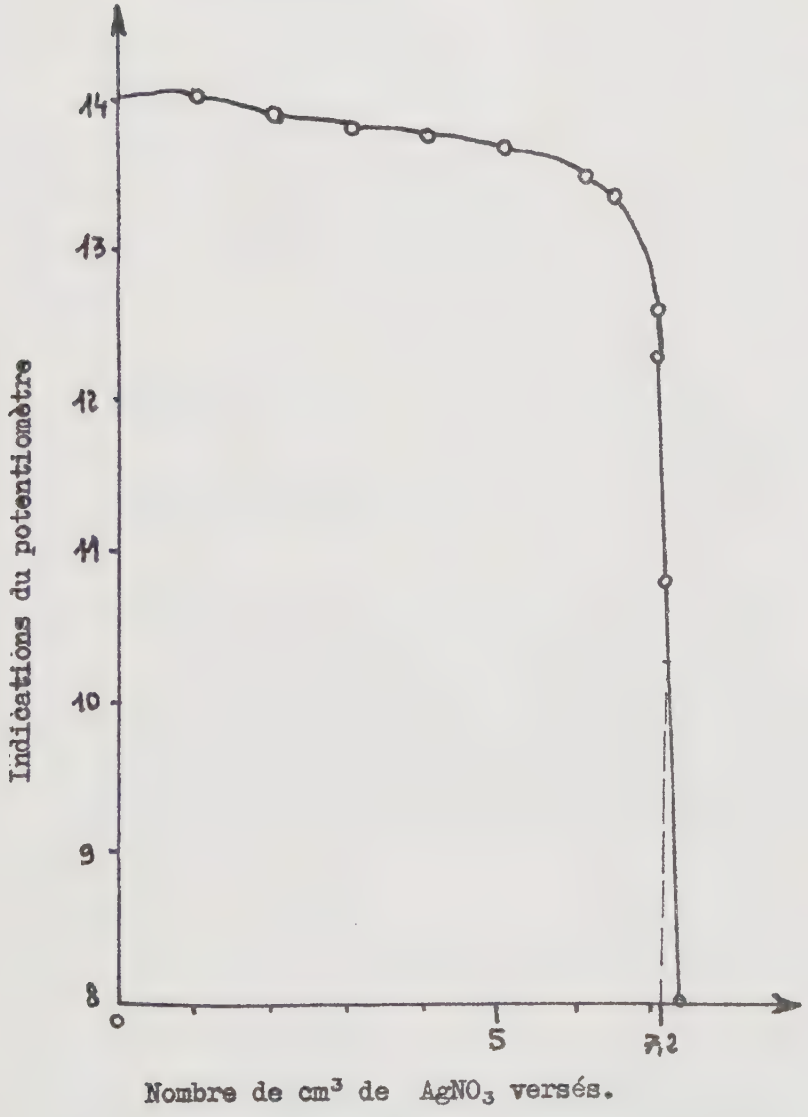
$$\% \text{ RSH} = \frac{a \cdot n \cdot M}{P}$$

a = normalité de la solution de nitrate d'argent

n = nombre de cm^3 de nitrate d'argent versés

M = masse moléculaire du mercaptan

P = prise d'essai.



Exemple : Dosage d'un échantillon d'hexanethiol-1.

n = 7,2 cm^3

% RSH = 83,2 %

III-23 - Comparaison des résultats.

Nous avons appliqué les deux procédés au dosage d'une série de mercaptans obtenus à partir d'acides carboxyliques. Les résultats obtenus

sont groupés dans le tableau suivant :

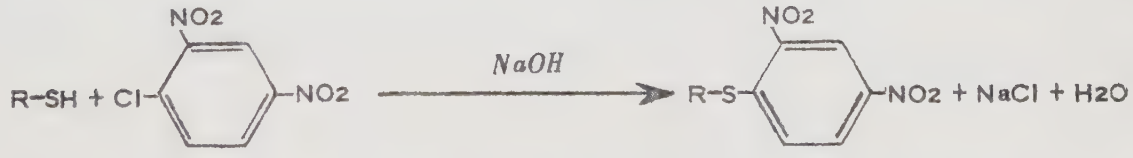
Mercaptans	% RSH	
	Iodométrie	Potentiométrie
Hexanethiol-1	84	83,2
Octanethiol-1	89,5	90,2
Décanethiol-1	87,6	88
Dodécanethiol-1	87,5	87
Tétradécanethiol-1	83,5	81,5
Héxadécanethiol-1	73	73
Octadécanethiol-1	85	89,5

Pour cinq composés les résultats sont comparables. Ils diffèrent au plus de 0,8 %.

Les résultats que nous donnerons dans la suite sont généralement obtenus par iodométrie.

IV - DERIVES CARACTERISTIQUES DES MERCAPTANS.

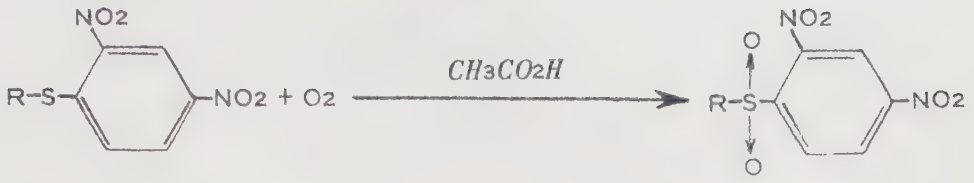
Pour identifier les mercaptans, il est intéressant d'en obtenir des dérivés stables. R.W. BOST, J.O. TURNER et R.D. NORTON (11) ont préparé les dinitro-2,4 (alkylthio) benzène, et par oxydation, les sulfones correspondantes. Les mercaptans primaires légers réagissent bien avec le dinitro-2,4 chloro-benzène, en milieu alcoolique et en présence d'une base :



Lorsque le nombre de carbones dans la chaîne augmente, ces dérivés se forment difficilement et leur purification est longue. D. FORE et R.W. BOST (21) préconisent un mode opératoire pour les mercaptans lourds.

Les alkyl(dinitro-2,4 phényl) sulfones sont obtenues par oxydation des dinitro-2,4 (alkylthio) benzènes par le permanganate de potassium en milieu

acide acétique.



Au cours de notre travail, nous avons préparé ces dérivés cristallisés à partir de mercaptans aliphatiques et alicycliques. Nous avons remarqué que l'obtention de dinitro-2,4 (alkylthio) benzène est facile à partir de mercaptans aliphatiques primaires légers , mais lorsque la masse moléculaire augmente la purification de ces dérivés est très difficile. D'autre part les mercaptans aliphatiques secondaires ne nous ont pas permis d'obtenir ces dérivés.

Mode opératoire -

Dinitro-2,4 (alkylthio) benzène.

On prépare une solution de 1 g environ de mercaptan dans 5 cm^3 d'alcool à 95 %. On lui ajoute, en agitant, 1 à 2 cm^3 de potasse alcoolique 0,1 N environ, puis une solution de dinitro-2,4 chlorobenzène dans l'alcool jusqu'à précipitation complète du sulfure. On termine la réaction en chauffant 10 minutes au bain-marie. Le produit réactionnel est filtré à chaud pour éliminer le chlorure de potassium formé. Par refroidissement, le dinitro-2,4 (alkylthio) benzène précipite sous forme de cristaux jaunes qui sont filtrés puis cristallisés dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant.

Alkyl(dinitro-2,4 phényl) sulfone.

On traite 1 g de dinitro-2,4 (alkylthio) benzène dissout dans 20 cm^3 d'acide acétique, par un excès d'une solution aqueuse de permanganate de potassium. On agite pendant 30 minutes. L'excès de permanganate est, ensuite, détruit par une solution aqueuse de bisulfite de sodium. On ajoute un égal volume d'eau glacée, et le précipité blanc formé est filtré puis cristallisé dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant.

* *

*

PREMIERE PARTIE

PREPARATION DE MERCAPTANS A PARTIR DE CARBURES ETHYLENIQUES

L'hydrogène sulfuré réagit facilement sur un carbure éthylénique pour donner un mercaptan, accompagné éventuellement d'un sulfure résultant d'une réaction secondaire:

Cette condensation se fait par radicaux libres sous l'influence de la lumière ultra-violette, et conduit alors au mercaptan le moins substitué. En présence d'un catalyseur acide ($AlCl_3$, BF_3) ou d'un sulfure métallique, on obtient le mercaptan le plus substitué. L'hydrogène sulfuré peut être remplacé par un mélange d'hydrogène et de soufre, ce qui,dans certains cas, améliore le rendement (1).

Nous avons traité successivement le cyclohexène, les tri, tétra et pentapropylènes, par le soufre et l'hydrogène ou par l'hydrogène sulfuré en présence d'heptasulfure de rhénium.

I - CYCLOHEXENE. L'hydrogène sulfuré réagit sur le cyclohexène en présence de trisulfure de Cobalt ; on obtient un mélange de cyclohexanethiol-1 et de sulfure de (di) cyclohexyle (1) :

En réalisant cette réaction en présence d'heptasulfure de rhénium, nous avons obtenu les mêmes produits : cyclohexanethiol (Rdt = 20 %) et sulfure de (di) cyclohexyle (Rdt = 25 %). Par action simultanée de l'hydrogène et du soufre, on obtient comme seul dérivé sulfuré du cyclohexanethiol (Rdt = 55 %) accompagné de cyclohexane. Dans les conditions opératoires utilisées, l'hydrogène était en excès par rapport au soufre.

II - TRI.TETRA.PENTA-PROPYLENES. Les polymères du propylène, comme ceux de l'isobutylène (9), donnent naissance, par action de l'hydrogène sulfuré en présence de catalyseur, à des mélanges de mercaptans qui sont utilisés en particulier dans la fabrication des caoutchoucs synthétiques.

Nous avons étudié les tri, tétra et penta-propylènes. Ce sont des mélanges de carbures éthyléniques obtenus par polymérisation acide du propylène, et ne contenant qu'un faible pourcentage d'isomères vinyliques.

Par traitement du diisobutylène par le soufre, on obtient deux dithiole-1,2 thiones-3 (37). Ces composés ont été proposés comme additifs pour les huiles de graissage. Nous avons essayé d'obtenir des composés analogues à partir des polypropylènes. Les résultats de quelques expériences ayant été peu satisfaisants, ces essais ont été abandonnés.

II-1 - Tripropylène. C'est un mélange de trimères du propylène dans lequel on peut mettre en évidence par spectrographie infra-rouge, 5 types d'isomères (17) :

isomères	%
$R-CH=CH_2$	1
$R_2C=CH_2$	8
$RCH=CHR$	14
$R_2C=CHR$	35
$R_2C=CR_2$	42

La proportion des isomères vinyliques est faible (9 %) ; le mélange de mercaptans obtenu à partir de ce produit industriel contient surtout des mercaptans tertiaires; nous le désignerons sous le nom de "tripropylmercaptan". Il a été préparé avec un rendement de 35 % par action du soufre et de l'hydrogène sur le tripropylène.

La sulfuration du tripropylène par le soufre à 210° à l'autoclave, conduit à un produit huileux, à partir duquel nous n'avons pu isoler aucune dithiolethione.

II-2 - Tétrapropylène. C'est un mélange de carbures éthyléniques isomères de formules brutes $C_{12}H_{24}$. Par addition de l'hydrogène sulfuré, il conduit au "tertiododécylmercaptan", qui, mercaptan industriel bon marché, présente actuellement un grand intérêt dans la fabrication des caoutchoucs synthétiques. Des brevets récents signalent l'utilisation de catalyseurs du type Friedel et Crafts, en particulier de chlorure d'aluminium et de fluorure de bore (16) dans cette réaction. Les rendements obtenus sont généralement très bons.

Nous avons préparé le "tertiododécylmercaptan" à partir du tétrapropylène, par action du soufre et de l'hydrogène ou de l'hydrogène sulfuré, en présence d'heptasulfure de rhénium. Dans les deux cas, le rendement est de 30 % environ.

II-3 - Pentapropylène. En traitant en présence du catalyseur ce mélange de carbures éthyléniques isomères en $C_{15}H_{30}$ nous avons un produit huileux. Le dosage du groupe SH donne une concentration de 40 % en mercaptan $C_{15}H_{31}SH$.

* *

*

PARTIE EXPERIMENTALE

I - CYCLOHEXENE.

Nous avons utilisé un produit provenant de "Eastman Organic Chemicals".

I-1 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 100 g de cyclohexène, 64 g de soufre,

50 l d'hydrogène environ, 3 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 190-200°
Durée : 3 h.

Après refroidissement de l'autoclave, le produit réactionnel est dilué avec de l'éther sulfurique, puis filtré pour éliminer le catalyseur. On peut isoler le mercaptan par deux procédés :

- soit par précipitation sous forme de sel de sodium en ajoutant au milieu une solution de soude diluée. Le mercaptide est filtré sur buchner, lavé à l'eau et décomposé par une solution diluée d'acide chlorhydrique, en présence d'éther. La phase organique est séparée et l'éther évaporé. Par distillation on obtient le cyclohexanethiol.

- soit directement par distillation de la phase organique après évaporation de l'éther. On évite, ainsi, une manipulation trop longue d'un composé, qui possède une odeur pénétrante et désagréable et dont la nocivité n'est pas négligeable.

Ces deux méthodes ont donné des résultats comparables. Nous avons obtenu le cyclohexanethiol avec un rendement de 55 %.

Eb_{760} = 158-160°. n_D^{16} = 1,490 (30). % RSH = 99,2 %.

I-2 - Action de l'hydrogène sulfuré en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 80 g de cyclohexène, 70 g d'hydrogène sulfuré, 2 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 200°
Durée : 3 h.

Par distillation du produit réactionnel on obtient :

25 g de cyclohexanethiol : Eb_{760} = 158-160°. n_D^{16} = 1,490 (18). % RSH = 99,5 %.
Rdt = 19 %.

24 g de sulfure de cyclohexyle : Eb_{10} = 140-141°. n_D^{20} = 1,5150 (32).
Rdt = 24,5 %.

Dérivés cristallisés :

- Dinitro-2,4 (cyclohexylthio) benzène : cristaux jaunes. F = 148° (31).

Analyse : $C_{12}H_{14}N_2O_4S$: Calc. % : C 51,05 H 4,99
Tr. : 51,06 4,92.

- Cyclohexyl(dinitro-2,4 phényl) sulfone : cristaux blancs. F = 172°(31).

Analyse : $C_{12}H_{14}N_2O_6S$: Calc. % : C 45,85 H 4,49
Tr. : 45,78 4,52.

- bis(cyclohexyl) sulfone.

Le sulfure de cyclohexyle est traité par un excès d'une solution aqueuse de permanganate de potassium, en milieu acétique, pendant une heure. On détruit, ensuite, le permanganate qui n'a pas réagi, par une solution de bisulfite de sodium et on ajoute un égal volume d'eau glacée. La sulfone précipite sous forme de cristaux blancs, qui sont filtrés et cristallisés deux fois dans le mélange : acétate d'éthyle-éther de pétrole. On obtient finalement, des aiguilles blanches : F = 131-132°. (4).

Analyse : $C_{12}H_{22}O_2S$: Calc. % : C 62,56 H 9,62
Tr. : 62,40 9,59.

II - POLYPROPYLENES.

Ils nous ont été fournis par la Société Esso Standard et par la Compagnie Française de Raffinage.

II-1-Tripropylène.

II-11 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 126 g de tripropylène, 64 g de soufre, 45 l d'hydrogène environ, 1,5 g de catalyseur.

Conditions de réaction : Température : 180-200°
Durée : 3 heures.

Après réaction, le contenu de la bombe est filtré et distillé sous vide, en utilisant une colonne à remplissage d'anneaux de verre. On obtient le "tripropylmercaptan" avec un rendement de 35 %.

Eb_{17} = 98-100°. n_D^{22} = 1,460. % RSH = 90 %.

II-12 - Essai de sulfuration par le soufre, à l'autoclave (37).

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 100 g de tripropylène, 32 g de soufre.

Conditions de la réaction : Température : 170-180°.
Durée : 2 h.

On obtient un liquide rouge soluble dans le benzène. Le soufre qui n'a pas réagi est filtré, puis on traite le filtrat benzénique par le chlorure

mercurique en solution dans l'acétone. Le précipité jaune formé est filtré, lavé et décomposé par le sulfure de sodium en présence de benzène. On lave la couche organique à la soude diluée, puis à l'eau ; on sèche sur sulfate de sodium anhydre et évapore le benzène. On obtient une huile rouge qui ne donne pas de composé cristallisé après chromatographie sur alumine. L'étude n'a pas été poursuivie.

II-2 - Tétrapropylène.

Le produit commercial distille entre 179 et 215°. Nous avons isolé une fraction dont les caractéristiques sont les suivantes :

Eb_{14} = 92-95°. n_D^{20} = 1.4360.

Analyse : $C_{12}H_{24}$	: Calc. %	: C 85,63	H 14,37	
	Tr.	: 86,18	14,21.	

II-21 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Une première réaction est effectuée sur la fraction précédente.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 84 g de tétrapropylène (Eb_{14} = 92-95°), 32 g de soufre, 60 litres environ d'hydrogène, 1,5 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 190-200°
Durée : 4 h.

Après réaction, le contenu de la bombe est filtré pour éliminer le catalyseur puis distillé. On obtient un composé ayant pour formule brute : $C_{12}H_{26}S$:

Eb_{16} = 115-120°. n_D^{22} = 1,462. Rdt = 10 % (par pesée du produit distillé et analysé).

Analyse : $C_{12}H_{26}S$	: Calc. %	: C 71,27	H 12,94	S 15,84
	Tr.	: 71,31	12,90	16,03.

Nous avons effectué la même réaction sur le produit brut. Le tertiododécanethiol (mélange d'isomères) est obtenu avec un rendement de 30 %.

Eb_{760} = 210-230°. n_D^{22} = 1,4550. % RSH = 90 %.

II-22 - Action de l'hydrogène sulfuré en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 50 g de tétrapropylène brut, 35 g d'hydrogène sulfuré, 2 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 200°
Durée : 4 h.

Après distillation du contenu de la bombe, on obtient une première fraction : $Eb_{760} = 195-201°$. $n_D^{20} = 1,4410$ qui ne contient pas de groupe SH, puis une deuxième fraction qui est formée essentiellement de tertiododécylmercaptan :

$Eb_{760} = 220-226°$. $n_D^{20} = 1,457$. % RSH = 78 %.

Le rendement de la réaction est de 27 %.

II-23 - Essai de sulfuration par le soufre.

Le tétrapropylène est ajouté goutte à goutte dans du soufre fondu à 210°, et la température est maintenue pendant 2 heures (22). Après refroidissement et addition de benzène, l'excès de soufre est filtré. On traite le filtrat par le chlorure mercurique ; le complexe formé est filtré, lavé et décomposé par le sulfure de sodium en présence de benzène. La couche organique est lavée à la soude puis à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche sur sulfate de sodium anhydre et le solvant est évaporé. L'huile restante, après chromatographie sur alumine, ne donne pas de cristaux. Un essai d'entraînement à la vapeur ne nous a rien donné.

II-3 - Pentapropylène.

Il se présente sous forme d'une huile épaisse et colorée.

II-31 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 105 g de pentapropylène, 48 g de soufre, 50 l environ d'hydrogène, 2 g de catalyseur, 200 g de cyclohexane.

Conditions de la réaction : Température : 200°
Durée : 4 h.

Après distillation du produit réactionnel, nous avons obtenu une fraction titrant 40 % de mercaptan de formule $C_{15}H_{32}S$.

$Eb_{0,1} = 104-105°$. Rdt = 10 %.

L'étude n'a pas été poursuivie.

* *

*

SECONDE PARTIE

PREPARATION DE MERCAPTANS A PARTIR D'ALCOOLS

La synthèse catalytique des mercaptans à partir des alcools a donné lieu à de nombreux travaux. En 1910, SABATIER et MAILLE (34) ont décrit un procédé qui consiste à faire passer un mélange d'alcool et d'hydrogène sulfuré dans un four chauffé à 350°, contenant un oxyde métallique comme catalyseur. Ils ont ainsi préparé les mercaptans légers. Depuis, un certain nombre d'études a porté sur l'amélioration de ce procédé en utilisant des catalyseurs variés (19), et en appliquant cette méthode à la préparation des mercaptans lourds. Dans ce dernier cas, on conseille d'opérer sous une certaine pression d'hydrogène pour éviter la formation de sulfure (27).

Les catalyseurs de cette réaction sont nombreux. On utilise en particulier, l'alumine activée par des sels de métaux alcalins (carbonates, chlorures, phosphates, sulfures, sulfates) et les oxydes ou sulfures métalliques. Nous avons étudié la synthèse des mercaptans par hydrosulfuration des alcools, en présence d'heptasulfure de rhénium, suivant deux méthodes:

- sous pression et en discontinu
- à pression atmosphérique et en continu.

Lorsqu'on utilise l'hydrogène sulfuré, l'addition d'une petite quantité d'hydrogène favorise la formation du mercaptan.

I - REACTION SOUS PRESSION.

Nous avons étudié particulièrement l'action du soufre et de l'hydrogène ou de l'hydrogène sulfuré sur le dodécanol-1 (alcool laurique). Des essais ont été ensuite effectués sur les alcools suivants : éthanol, heptanol, octanol.

I-1 - Dodécanol-1.

L'hydrosulfuration de cet alcool conduit au dodécanethiol-1 :

$$C_{11}H_{23}-CH_2OH + H_2S \xrightarrow{Re_2S_7} C_{11}H_{23}-CH_2SH + H_2O$$

On obtient en réalité un mélange de mercaptan et d'alcool qui ne peuvent pas être séparés par distillation, du fait de leurs températures d'ébullition très voisines :

Dodécanol	$Eb_{18} = 143\text{-}146°$ (7)
Dodécanethiol-1	$Eb_{15} = 142\text{-}145°$ (29).

La réaction est effectuée à l'autoclave en utilisant comme réactifs, soit le soufre et l'hydrogène, soit l'hydrogène sulfuré.

I-11 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

On obtient le dodécanethiol-1 avec un rendement de 66 %, sous forme d'un produit titrant 88 % de mercaptan.

I-12 - Action de l'hydrogène sulfuré en présence d'heptasulfure de rhénium.

Il est nécessaire d'opérer en présence d'une petite quantité d'hydrogène pour obtenir de bons résultats. Par distillation, on peut obtenir le dodécanethiol avec un rendement supérieur à 50 %, sous forme d'un produit titrant plus de 90 % de thiol. Le dodécanethiol-1 a été caractérisé par les dérivés habituels. Par oxydation par le brôme en présence d'eau nous l'avons oxydé en acide sulfonique, isolé par l'intermédiaire de son sel d'ammonium (42) :

$$2\,R\text{-}SH + 3\,Br_2 + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,R\text{-}SO_3H + 6\,HBr$$

I-2 - Ethanol - Heptanol - Octanol.

L'hydrosulfuration de ces alcools par l'hydrogène sulfuré en présence d'une faible quantité d'hydrogène conduit à la formation des mercaptans primaires correspondants. Ces derniers ne sont pas isolés à l'état pur, mais en mélange avec l'alcool de départ dont il est difficile de les séparer.

II - PASSAGE DU DODECANOL-1 AU DODECANETHIOL-1 A LA PRESSION ORDINAIRE.

Cette étude a été entreprise pour vérifier que la réaction d'hydrosulfuration par l'hydrogène sulfuré était réalisable à la pression ordinaire. Nous avons utilisé l'appareil décrit dans les préliminaires (fig. 1,p. 7). Nous avons fait varier les conditions opératoires (température, concentrations relatives des divers réactifs). La présence d'une petite quantité d'hydrogène est encore nécessaire. Le taux de conversion maximum que nous avons obtenu est de 33 %.

* *

*

PARTIE EXPERIMENTALE

I - REACTION SOUS PRESSION.

I-1 - Dodécanol-1.

1.11 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 60 g de dodécanol, 45 g de soufre, environ 50 l d'hydrogène, 2 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 220°
Durée : 3 h.

Le contenu de la bombe est additionné d'éther sulfurique et filtré. On décante l'eau formée au cours de la réaction ; la couche organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre et l'éther évaporé.

Après distillation sous vide, on isole une fraction ayant les caractéristiques suivantes :

$Eb_{15} = 140°$. $n_D^{22} = 1,4560$ (29). % RSH = 88 %.

Le rendement en dodécanethiol-1 est de 66 %.

I-12 - Action de l'hydrogène sulfuré en présence d'heptasulfure de rhénium.

Plusieurs essais ont été effectués. Le tableau II (p. 24) rassemble les données expérimentales correspondantes. Par distillation, on a isolé un mélange d'alcool et de mercaptan dans lequel ce dernier a été dosé. Le rendement indiqué correspond au mercaptan présent dans ce mélange. Les sous-produits sont essentiellement du dodécane (lorsqu'on opère en présence d'hydrogène) et du sulfure de (di) dodécyle. Ce dernier est cristallisé plusieurs fois dans l'alcool absolu jusqu'à point de fusion constant. F = 40° (32).

Analyse : $C_{24}H_{50}S$: Calc. % : S 8,63
Tr. : 8,55.

Nous donnons ci-dessous à titre d'exemple le détail de l'une des expériences (exp.5).

Par distillation du contenu de l'autoclave on obtient les fractions suivantes :

TABLEAU II

Exp.	Réactifs utilisés		Réactions		Caractéristiques du mélange isolé par distillation			Rendement de la réaction en dodécanethiol
			T°	Durée	Eb	n_D^{20}	% RSH	
1	Alcool laurique	62 g	240	3 h	125/10 mm	1,450	45	33
	Hydrogène sulfuré	34 g						
	Hydrogène	-						
	Catalyseur	1,5 g						
2	Alcool laurique	62 g	260	4 h	108/4 mm	1,4520	47	34
	Hydrogène sulfuré	35 g						
	Hydrogène	-						
	Catalyseur	1,5 g						
3	Alcool laurique	120 g	240	5 h	94/1 mm	1,4530	63	50
	Hydrogène sulfuré	90 g						
	Hydrogène	-						
	Catalyseur	1,5 g						
4	Alcool laurique	120 g	240	3 h	82/0,5 mm	1,4580	92	52,5
	Hydrogène sulfuré	60 g						
	Hydrogène	5 l env.						
	Catalyseur	4 g						
5	Alcool laurique	62 g	240	3 h 30	100-3/ 2,5 mm	1,4580	92	55
	Hydrogène sulfuré	40 g						
	Hydrogène	5 l env.						
	Catalyseur	1,5 g						
6*	Alcool laurique	60 g	240	4 h	125/10 mm	1,4510	52,3	34
	Hydrogène sulfuré	35 g						
	Hydrogène	-						
	Catalyseur	2 g						

* Opération effectuée avec de l'heptasulfure de rhénium préalablement traité par l'hydrogène à l'autoclave pendant 2 heures à 200° (pression de remplissage à froid 30 kg/cm^3).

Fractions	$Eb_{2,5}$	n_D^{20}	Poids (en g)	% RSH
1	90°	1,4475	10	-
2	90-100°	1,4575	12	92
3	100-103°	1,4580	25	92
4	140°	-	6	-

La fraction 1 ne contient pas de groupe SH. La fraction 4 est constituée par du sulfure de (di) dodécyle.

Rendement en dodécanethiol-1 :

$$R = \frac{37 \cdot 0,92}{62} 100 = 55\ \%.$$

Dérivé du dodécanethiol-1.

Dinitro-2,4 (dodécylthio) benzène. Cristaux jaunes (alcool éthylique). F = 89° (32).

Analyse : $C_{18}H_{28}N_2O_4S$: Calc. % : C 58,67 H 7,66
Tr. : 58,67 7,64.

Par oxydation du dodécanethiol-1 en présence d'iode, on obtient le bisulfure de (di) dodécyle. On le cristallise dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant. F = 33-34° (33).

Analyse : $C_{24}H_{50}S_2$: Calc. % : S 15,92
Tr. : 15,95.

Acide dodécanesulfonique.

Dans un ballon à 3 cols de 500 cm^3, muni d'un système d'agitation et d'une ampoule à brôme, on met 20 g de dodécanethiol-1 dissout dans 20 cm^3 de tétrachlorure de carbone. On ajoute 200 cm^3 d'eau distillée et on verse lentement 80 g de brôme (5 fois la quantité théorique) dans 60 cm^3 de tétrachlorure de carbone. Le mélange est agité pendant 1 h 30, puis laissé au repos durant une nuit.

La phase organique est décantée, puis traitée par une solution d'ammoniaque jusqu'à disparition de la coloration brune. On remarque alors la formation d'un précipité blanc qui, après filtration et plusieurs cristal-

lisations dans l'alcool, est caractérisé comme étant le dodécylsulfonate d'ammonium.

F = 90°. Rdt = 66 %.

Analyse : $C_{12}H_{29}SO_3N$: Calc. % : N 5,61
Tr. : 5,63.

I-2 - Ethanol - Heptanol - Octanol.

Nous avons traité ces trois composés dans les mêmes conditions que précédemment, par l'hydrogène sulfuré. Les réactions sont effectuées à 200° pendant 3 heures environ. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Exp.	Réactifs utilisés		Caractéristiques du mélange isolé par distillation			Rendement de la réaction en mercaptan
			Eb	n_D^{20}	% RSH	
1	Ethanol	30 g	34/760mm	-		Ethanethiol * 53 %
	Hydrogène sulfuré	50 g				
	Hydrogène	20 l				
	Catalyseur	2 g				
2	Heptanol	60 g	77/16 mm	1,4480	89,5	Heptanethiol-1 33 %
	Hydrogène sulfuré	52 g				
	Hydrogène	5 l				
	Catalyseur	2 g				
3	Octanol	65 g	81-2/16 mm	1,4475	80	Octanethiol-1 46 %
	Hydrogène sulfuré	50 g				
	Hydrogène	10 l				
	Catalyseur	2 g				

* Déterminé par pesée du distillat.

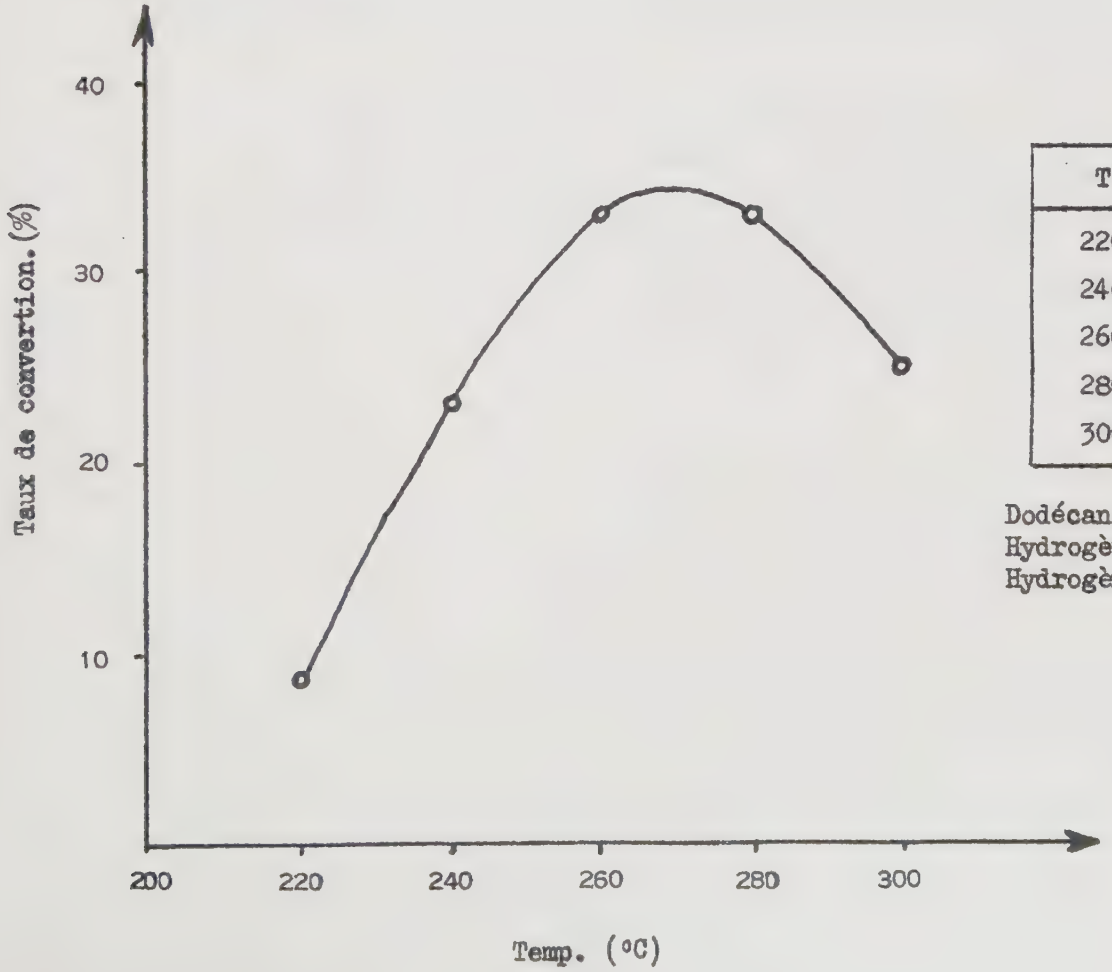
II - REACTION A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE.

Nous avons étudié la préparation du dodécanethiol-1 par action de l'hydrogène sulfuré sur le dodécanol-1 en présence d'une faible quantité d'hydrogène. La réaction est effectuée en continu et on peut prélever des échantillons du mélange sortant du réacteur pour doser le mercaptan formé. Le dosage est effectué sur le produit brut, après avoir éliminé par chauffage l'hydrogène sulfuré dissout.

Nous avons choisi, à priori, des conditions opératoires qui semblaient favorables, d'après les résultats des réactions effectuées sous pression : température : 260°, rapport molaire $\frac{\text{alcool}}{SH_2} \simeq 0{,}1$ pour un débit de 20 l/h d'hydrogène sulfuré, présence d'hydrogène (0,8 l/h). Le rendement est alors de 33 %. En faisant varier les divers paramètres autour de ces valeurs, nous avons constaté que la température à laquelle s'effectue l'hydrosulfuration doit être assez bien déterminée, entre 260 et 280°.

La température a varié entre 220 et 300°. Les résultats obtenus sont résumés par le tableau et le graphique suivants :

Résultats :



T°	%
220	8,4
240	23
260	33
280	33
300	25

Dodécanol 17 g/h
Hydrogène sulfuré 20 l/h
Hydrogène 0,8 l/h.

En ce qui concerne le rapport molaire $\frac{\text{alcool}}{H_2S}$ il semble que la valeur 0,1 choisie soit assez faible pour que ce paramètre intervienne peu, au voisinage de cette valeur, pour déterminer le rendement. C'est ainsi qu'une variation du débit horaire de l'alcool, porté à 10 g/h, qui modifie ce rapport sans faire varier sensiblement le temps de contact avec le catalyseur, n'a pas modifié le rendement. Une variation du débit de l'hydrogène sulfuré modifie à la fois le rapport molaire

$$\frac{\text{alcool}}{H_2S}$$

et le temps de contact. Il semble que le rendement diminue lorsque le débit de l'hydrogène sulfuré augmente, ce qui signifierait que le temps de contact avec le catalyseur aurait intérêt à être augmenté. Nous avons enfin constaté que la présence d'hydrogène est essentielle. Après plusieurs réactions effectuées avec un débit de 0,8 l/h d'hydrogène (Rdt = 33 %) celui-ci a été supprimé. Après 3 h de passage le rendement n'était plus que de 11,5 %. L'hydrogène fut alors introduit (0,8 l/h) et ce n'est qu'après 9 heures que le rendement reprit une valeur (31 %), comparable à celle qu'il avait avant l'interruption de l'alimentation en hydrogène. Cette "hystérésis" du catalyseur complique l'étude de la réaction, et les indications que nous donnons n'ont qu'une valeur qualitative.

Nous donnons à titre d'exemple le résultat du fractionnement de 10 g de mélange d'hydrosulfuration du dodécanol, obtenu après plusieurs heures de fonctionnement de l'appareil dans les conditions standard indiquées plus haut :

- 2,1 g de dodécane : $Eb_{15} = 95°$ (5).
- 4 g d'un mélange contenant surtout du dodécanol : $Eb_{15} = 100\text{-}135°$
- 2,9 g d'un mélange titrant 51 % de dodécanethiol-1 : $Eb_{15} = 140\text{-}145°$; $n_D^{20} = 1,4520$.
- 0,7 g d'un résidu solide : sulfure de (di) dodécyle.

* *

*

TROISIEME PARTIE

PREPARATION DE MERCAPTANS A PARTIR D'ALDEHYDES, DE CETONES ET DE LEURS DERIVES.

L'action de l'hydrogène et du soufre ou de l'hydrogène sulfuré sur les aldéhydes et les cétones, en présence d'un catalyseur conduit à la formation de thiols :

$$R-CHO + H_2S + H_2 \longrightarrow R-CH_2-SH + H_2O$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' + H_2S + H_2 \longrightarrow R-\underset{\underset{SH}{|}}{CH}-R' + H_2O$$

Le mercaptan formé est éventuellement accompagné du sulfure correspondant en particulier lorsque le produit de départ est un aldéhyde.

$$R-CHO + R-CH_2SH \xrightarrow{H_2} R-CH_2-S-CH_2-R + H_2O$$

D'après M.W. FARLOW, W.A. LAZIER et F.K. SIGNAIGO (20), qui ont étudié cette réaction, le mercaptan, se formerait par hydrogénation d'un gem-dithiol intermédiaire résultant de l'action de l'hydrogène sulfuré sur le composé carbonylé.

Nous avons étudié l'hydrosulfuration, en présence d'heptasulfure de rhénium, de l'aldéhyde heptylique, de l'α-méthylbutyraldéhyde, de la méthylisobutylcétone et de la tert.butyl-4 cyclohexanone.

I - ALDEHYDE HEPTYLIQUE.

Connu aussi sous le nom d'oenanthol, ce composé est un sous-produit de la préparation de l'acide undécylénique, par pyrolyse de l'huile de ricin.

Par action du soufre et de l'hydrogène, en présence de sulfure de cobalt, l'oenanthol conduit à la formation d'heptanethiol-1 avec un rendement de 46 % (20). L'acide acétique favorise la réaction. ARETOS (2) effectue cette réaction en présence d'heptasulfure de rhénium et obtient le thiol avec un rendement de 40 %.

Nous avons repris cette étude : les résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

I-1 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

$$C_6H_{13}-CHO + S + 2\,H_2 \xrightarrow{Re_2S_7} C_7H_{15}-SH + H_2O$$

On évite la formation de sulfure de (di) heptyle en utilisant un excès de soufre et d'hydrogène (trois fois la quantité théorique). L'heptanethiol-1 est obtenu avec un rendement de 78 %.

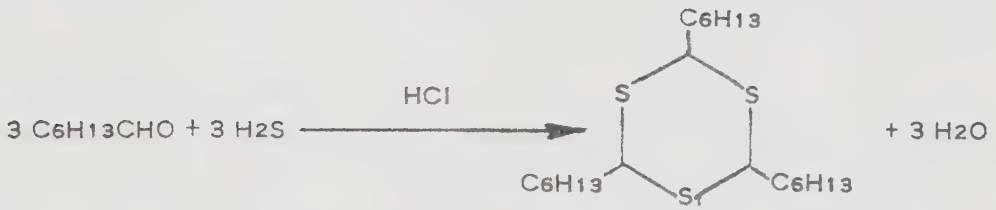
I-2 - Action de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

$$C_6H_{13}-CHO + H_2S + H_2 \xrightarrow{Re_2S_7} C_7H_{15}-SH + H_2O$$

Le rendement en heptylmercaptan est de 53 %.

I-3 - Hydrogénation du triheptyl-2,4,6 trithiane symétrique.

Le passage de l'aldéhyde heptylique à l'heptanethiol peut être effectué en deux étapes.



$$(C_7H_{15}S)_3 + 3\,H_2 \xrightarrow{Re_2S_7} 3\,C_7H_{15}-SH$$

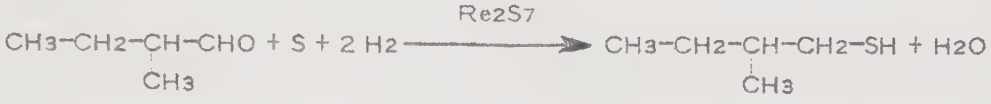
Dans un premier stade on condense l'hydrogène sulfuré et l'oenanthol en milieu chlorhydrique pour obtenir le triheptyl-2,4,6 trithiane symétrique. On utilise pour cela le procédé décrit par J.H. WOOD et R.W. BOST (41), à propos de la réaction d'H_2S et du benzaldéhyde. Le trithiane est ensuite hydrogéné sous pression en présence du catalyseur.

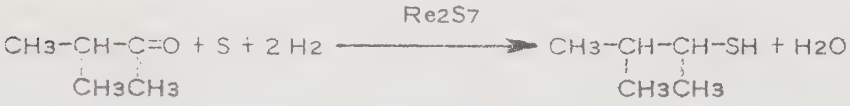
II - ∝-METHYL BUTYRALDEHYDE.

Le composé que nous avons traité est un produit industriel qui n'est pas pur ; il contient en particulier de la méthylisopropylcétone. Les points d'ébullition de ces deux corps étant très voisins (∝-méthylbutyraldéhyde : $Eb_{760} = 90\text{-}92°$ - méthylisopropylcétone : $Eb_{760} = 93°$), on ne peut pas les séparer par distillation.

II-1 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

On obtient un mélange de méthyl-2 butanethiol-1 et de diméthyl-1,2 propanethiol-1 :





Ces deux composés ont des points d'ébullition très voisins, et ils ne peuvent pas être séparés par distillation.

Le rendement de la réaction en mélange des deux isomères est de 64 %.

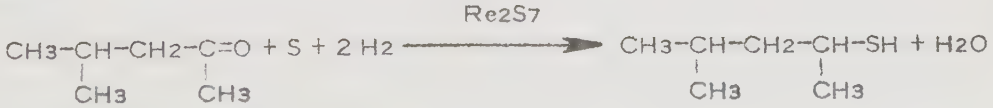
II-2 - Action de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

La réaction conduit au mélange des deux isomères en C_6 avec un rendement de 65 %.

III - METHYLISOBUTYLCETONE.

L'action de l'hydrogène et du soufre ou de l'hydrogène sulfuré sur la méthylisobutylcétone permet de préparer le diméthyl-1,3 butanethiol-1.

III-1 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.



On obtient le diméthyl-1,3 butanethiol-1 avec un rendement de 71 %.

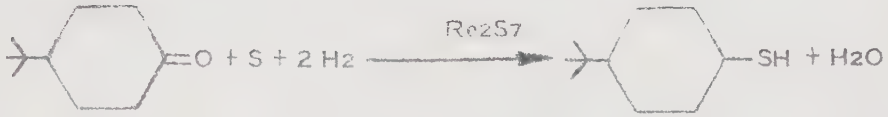
III-2 - Action de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Dans ce cas, le rendement en mercaptan est de 55 %.

IV - TERT.BUTYL-4 CYCLOHEXANONE.

Cette cétone est obtenue par oxydation du tert.butyl-4 cyclohexanol (40). Par hydrosulfuration on obtient facilement le tert.butyl-4 cyclohexanethiol.

IV-1 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.



On obtient un mélange contenant 92 % de mercaptan. La chromatographie en phase gazeuse révèle la présence de deux isomères, probablement cis et trans, qu'il a été impossible de séparer.

IV-2 - Hydrogénation de la tris (tert.butyl-4 cyclohexanethione).

Par action de l'hydrogène sulfuré en présence d'acide chlorhydrique, la tert.butyl-4 cyclohexanone conduit avec un rendement de 63 % au trimère de la thiocétone correspondante. La masse moléculaire de ce produit a été déterminée par la méthode de RAST.

Ce trithiane symétrique est ensuite hydrogéné. On obtient le tert. butyl-4 cyclohexanethiol, sous forme d'un mélange de deux isomères que nous n'avons pas pu séparer.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - HEPTALDEHYDE.

I-1 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 100 g d'oenanthol, 64 g de soufre, 60 litres environ d'hydrogène introduits en 2 fois, 2 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 190°
Durée : 1 h 1/2, puis après recharge en hydrogène, 2 h.

Le contenu de la bombe est ensuite filtré pour éliminer le catalyseur. L'eau formée au cours de la réaction est décantée et la phase organique séchée sur sulfate de sodium anhydre puis distillée.

On obtient l'heptanethiol-1 avec un rendement de 78 %.

$Eb_{12} = 60°$. $n_D^{18} = 1,4520$ (6).

Analyse : $C_7H_{16}S$: Calc. % : C 63,56 H 12,19
Tr. : 63,63 11,93.

I-2 - Action de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 60 g d'oenanthol, 40 g d'hydrogène sulfuré, 30 l environ d'hydrogène, 2 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 190°
Durée : 3 h.

Le mélange réactionnel est traité comme précédemment. Par distillation on obtient un produit titrant 90 % de mercaptan.

$Eb_{15} = 61°$. $n_D^{18} = 1,4520$ (6). Rdt = 53 %.

Dérivé cristallisé.

- Dinitro-2,4 (heptylthio) benzène. Cristaux jaunes. F = 80° (31).

Analyse : $C_{13}H_{18}N_2O_4S$: Calc. % : C 52,33 H 6,08
Tr. : 52,33 6,14.

I-3 - Hydrogénation du triheptyl-2,4,6 trithiane symétrique.

Dans un ballon, muni d'un système d'agitation, on sature d'acide chlorhydrique 500 cm^3 d'alcool éthylique absolu. Après avoir ajouté 50 g d'heptaldéhyde, on envoie, pendant 8 heures, un lent courant d'hydrogène sulfuré en maintenant la température vers - 6°. Un précipité blanc apparaît ; il est filtré et cristallisé dans l'alcool absolu jusqu'à point de fusion constant. F = 48°. Rdt = 44,5 %.

L'analyse répond à peu près à celle du trithiooenanthol.

Analyse : $C_{21}H_{42}S_3$	: Calc. %	: C 64,54	H 10,83
	Tr.	: 64,11	10,46.

Ce composé est hydrogéné à l'autoclave en présence d'heptasulfure de rhénium ; on utilise le cyclohexane comme solvant :

Température de réaction : 200°
Durée de réaction : 2 h.

On obtient un composé à forte odeur de mercaptan. On le fait réagir avec le dinitro-2,4 chlorobenzène et on obtient des cristaux fondant à 80°, point de fusion identique à celui du dinitro-2,4 (heptylthio) benzène. On peut conclure à la formation d'heptanethiol-1.

II - α-METHYLBUTYRALDEHYDE.

L'institut Français du Pétrole nous a fourni un produit contenant 75 % d'α-méthylbutyraldéhyde, l'impureté principale étant la méthylisopropylcétone.

II-1 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 50 g d'α-méthylbutyraldéhyde, 48 g de soufre, 70 l environ d'hydrogène, 3 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 200°
Durée : 3 h.

On obtient un mélange de mercaptans isomères : le méthyl-2 butanethiol-1 et le diméthyl-1,2 propanethiol-1, qu'il n'a pas été possible de séparer, avec un rendement de 56,5 %.

$Eb_{760} = 112\text{-}116°$. $n_D^{22} = 1,4450$. % RSH = 100 %.

Analyse : $C_5H_{12}S$	: Calc. %	: C 57,62	H 11,60
	Tr.	: 58,03	11,39.

II-2 - Action de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 50 g d' α -méthylbutyraldéhyde, 52 g d'hydrogène sulfuré, 35 l environ d'hydrogène, 3 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 200°
Durée : 3 h.

On obtient le même mélange que précédemment avec un rendement de 65 %.

Eb_{760} = 112-116°. n_D^{22} = 1,4445. % RSH = 98 %.

III - METHYLISOBUTYLCETONE.

III-1 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 50 g de méthylisobutylcétone, 48 g de soufre, 60 l environ d'hydrogène, 2 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 200°
Durée : 3 h.

On obtient le diméthyl-1,3 butanethiol-1 avec un rendement de 71 %.

Eb_{760} = 127,5-128°. n_D^{22} = 1,4415. % RSH = 98 %.

III-2 - Action de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 40 g de méthylisobutylcétone, 50 g d'hydrogène sulfuré, 30 l environ d'hydrogène, 2 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 200°
Durée. : 3 h.

On obtient comme précédemment le diméthyl-1,3 butanethiol-1 :

Eb_{760} = 127,5-128°. n_D^{21} = 1,4420. % RSH = 95 %. Rdt = 55 %.

IV - TERT.BUTYL-4 CYCLOHEXANONE.

Cette cétone est obtenue par oxydation de l'alcool correspondant par l'acide chromique (40). F = 48° ; Rdt = 70 %.

IV-1 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 70 g de tert.butyl-4 cyclohexanone, 50 g de soufre, 60 l environ d'hydrogène, 2 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 200°
Durée : 4 h.

On obtient le tert.butyl-4 cyclohexanethiol avec un rendement de 70 %.

Eb_{13} = 101-102°. n_D^{20} = 1,4890. % RSH = 94,5 %.

Ce mercaptan est traité par l'iode en solution alcoolique, jusqu'à coloration persistante. On ajoute de l'éther et lave plusieurs fois à l'eau. La couche éthérée est séchée sur sulfate de sodium et l'éther évaporé. Par distillation, on obtient le bisulfure de (di) tert.butyl-4 cyclohexyle ($Eb_{0,2}$ = 157-161°, Rdt = 80 %). Le produit est cristallisé jusqu'à point de fusion constant dans le mélange éther de pétrole-alcool. F = 107°.

Analyse : $C_{20}H_{38}S_2$: Calc. % : C 70,13 H 11,18
Tr. : 70,35 10,80.

IV-2 - Hydrogénation de la tris(tert.butyl-4 cyclohexanethione).

Le trimère de la thiocétone est préparé selon le mode opératoire décrit plus haut (I-3), mais en maintenant la température au voisinage de 0°. On obtient un précipité blanc qui est cristallisé plusieurs fois dans le mélange benzène-acétone, jusqu'à point de fusion constant. F = 193°. Rdt = 63 %.

Analyse : $C_{10}H_{18}S$: Calc. % : C 70,54 H 10,66
Tr. : 70,43 10,44.

La masse moléculaire de ce composé a été déterminée par cryométrie dans le camphre. M calculée = 510.

Résultats.

Exp.	C^{tion} (% en poids)	M trouvée
1	5 %	496
2	10 %	509
3	15 %	530

On hydrogène 3,5 g de ce trithiane en solution dans le cyclohexane et en présence de 2 g de catalyseur. (Température : 200° ; durée : 2 h). On obtient ainsi 2 g de tert.butyl-4 cyclohexanethiol. Eb_{13} = 100-102°.

* *

*

QUATRIEME PARTIE

PREPARATION DE MERCAPTANS A PARTIR D'ACIDES CARBOXYLIQUES OU D'ESTERS.

On ne trouve dans la littérature que peu de travaux signalant le passage des acides carboxyliques ou des esters aux mercaptans correspondants.

Citons trois brevets pris par la DEUTSCHE GOLD UND SILBER SCHEIDEANSTALT Vormals ROESLER (38). Le procédé utilisé, consiste à traiter un acide carboxylique ou un ester par un mélange d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré, de soufre ou de sulfure de carbone, en présence d'un sulfure métallique comme catalyseur. Les sulfures de molybdène, tungstène, cobalt et cuivre sont utilisés : le sulfure de molybdène est le plus actif, mais dans l'ensemble, les rendements sont faibles.

Nous avons repris cette étude en utilisant,comme catalyseur, l'heptasulfure de rhénium.

I - ACIDES CARBOXYLIQUES.

Nous traiterons successivement de l'hydrosulfuration par le soufre ou l'hydrogène sulfuré, en présence d'hydrogène, de monoacides saturés, insaturés et de diacides.

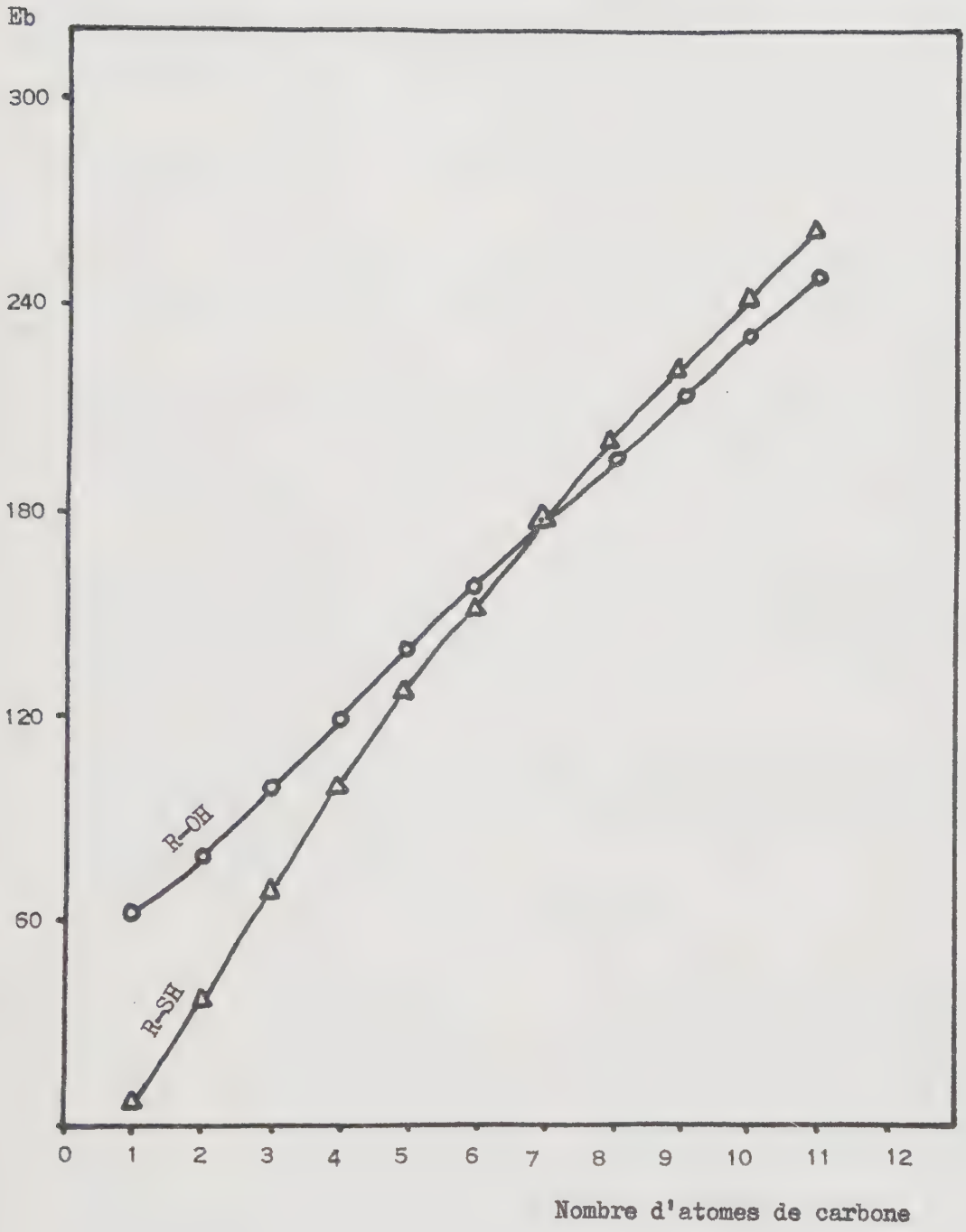
I-1 - Monoacides saturés.

L'action combinée de l'hydrogène et du soufre ou de l'hydrogène sulfuré, sur les monoacides saturés conduit, en présence d'heptasulfure de rhénium, aux mercaptans primaires correspondants.

$$R\text{-}COOH + S + 3\,H_2 \xrightarrow{Re_2S_7} R\text{-}CH_2\text{-}SH + 2\,H_2O$$

$$R\text{-}COOH + H_2S + 2\,H_2 \xrightarrow{Re_2S_7} R\text{-}CH_2\text{-}SH + 2\,H_2O$$

Ces réactions sont réalisées sous pression, avec un excès d'hydrogène et de soufre ou d'hydrogène sulfuré.


Eb
300
240
180
120
60
R-OH
R-SH
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
Nombre d'atomes de carbone

. Fig. 3 .

La température joue un rôle important dans l'évolution de la réaction. Elle doit être maintenue entre 250 et 270°. A 200°, la réaction n'a pas lieu ; à 300°, il y a hydrogénolyse des liaisons C-O ou C-S et formation de l'alcane correspondant. C'est ainsi que l'action du soufre et de l'hydrogène sur l'acide laurique, en présence d'heptasulfure de rhénium, à une température comprise entre 300 et 340°, conduit à la formation de dodécane avec un rendement de 80 %.

La transformation de l'acide en mercaptan se fait selon un mécanisme qui n'est pas connu. Toutefois, l'étape de réduction est certainement primordiale. En effet :

- L'hydrogène sulfuré seul, ne réagit pas sur les acides dans les mêmes conditions opératoires. En traitant l'acide caprique par l'hydrogène sulfuré, en l'absence d'hydrogène, on retrouve les produits de départ.

- Les mercaptans isolés par distillation ne sont pas purs. Leur spectre infra-rouge présente une bande faible indiquant la présence d'une fonction OH ce qui suggère que l'impureté principale est l'alcool correspondant. Du fait des températures d'ébullition voisines des alcools et des mercaptans homologues (voir fig. 3 p. 39) on ne peut pas les séparer par distillation.

L'heptasulfure de rhénium est un catalyseur de choix pour ce type de réaction ; il permet d'obtenir les mercaptans primaires avec un bon rendement. Il est raisonnable de penser que son activité est due au fait que c'est un bon catalyseur des réactions d'hydrogénation des acides en alcools. Nous avons étudié la préparation de mercaptans à partir des acides gras naturels de C_6 à C_{18}, qui sont des produits peu couteux.

Par action de l'hydrogène et du soufre ou de l'hydrogène sulfuré, nous avons obtenu les mercaptans primaires correspondants avec un rendement égal ou supérieur à 50 %. Les produits isolés contiennent, en général, plus de 80 % de mercaptan . On obtient très peu de carbure saturé et l'acide qui n'a pas réagi peut être récupéré.

Nous avons obtenu successivement :

l'hexanethiol-1	à partir de l'acide caproïque
l'octanethiol-1	à partir de l'acide caprylique
le décanethiol-1	à partir de l'acide caprique
le dodécanethiol-1	à partir de l'acide laurique
le tétradécanethiol-1	à partir de l'acide myristique
l'hexadécanethiol-1	à partir de l'acide palmitique
l'octadécanethiol-1	à partir de l'acide stéarique.

Pour chaque mercaptan nous avons préparé les dérivés caractéristiques suivants :

- le dinitro-2,4 (alkylthio) benzène,
- l'alkyl (dinitro-2,4 phényl) sulfone.

I-2 - Monoacides éthyléniques.

Ces composés possèdent deux fonctions susceptibles de réagir avec l'hydrogène sulfuré ou le soufre en présence d'hydrogène, et de catalyseur. Les carbures éthyléniques et les monoacides conduisent séparément à la formation de mercaptans, mais les conditions opératoires ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Aussi dans l'étude des monoacides éthyléniques, devons-nous nous attendre à la formation possible de composés différents suivant les conditions de réaction.

Nous avons groupé dans le tableau suivant, les résultats possibles :

Acide de départ : $CH_3(CH_2)_mCH=CH(CH_2)_nCO_2H$

Fonction acide / Fonction éthylénique		Hydrogénation	Hydrosulfuration
Hydrogénation	Acide saturé	Alcool primaire saturé	Mercaptan primaire saturé
Hydrosulfuration	Mercapto acide		Dimercaptan primaire secondaire

L'évolution de la réaction est fonction de la température et de la nature du mélange hydrosulfurant (hydrogène sulfuré ou soufre et hydrogène).

Nous avons étudié successivement les acides undécylénique et oléique.

I-21 - Acide undécylénique.

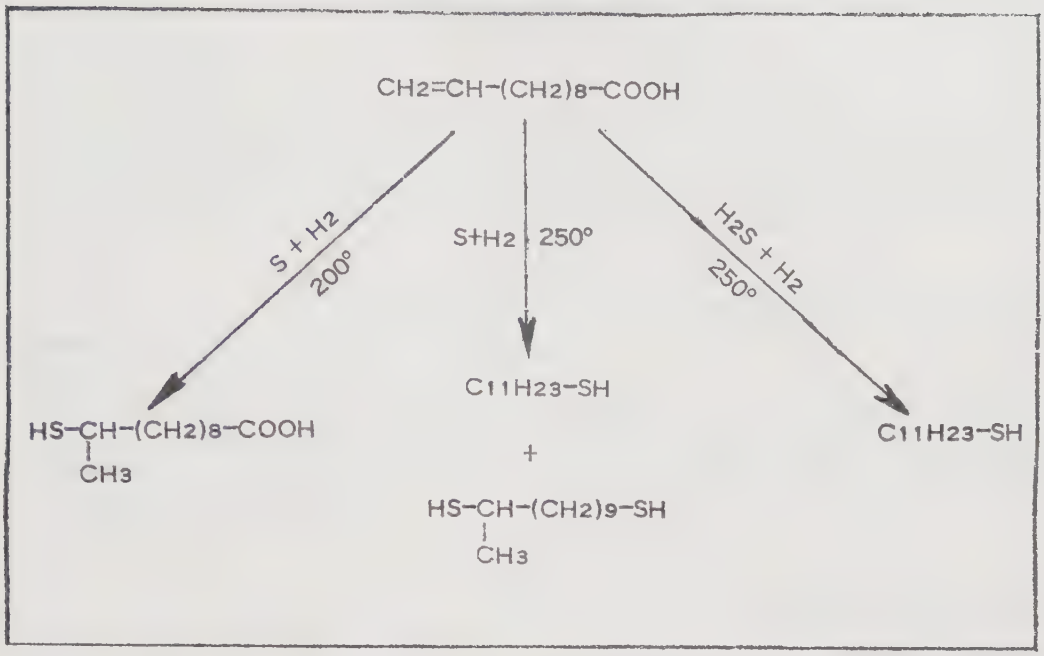
L'acide undécylénique $CH_2=CH-(CH_2)_8CO_2H$ est obtenu par pyrolyse de l'huile de ricin. Il possède une double liaison vinylique qui pourra réagir facilement avec l'hydrogène sulfuré.

Par hydrosulfuration, il peut donner naissance à plusieurs composés suivant les conditions opératoires : l'undécanethiol-1, l'undécanedithiol-1,10, l'acide mercapto-10 undécanoïque, tableau III (p. 42).

I-211 - Action du soufre et de l'hydrogène, en présence d'heptasulfure de rhénium.

La réaction, effectuée à l'autoclave dans les mêmes conditions que dans le cas des monoacides saturés, évolue différemment avec la température.

TABLEAU III



T = 180-200°. Seule, la double liaison réagit et on obtient, l'acide mercapto-10 undécanoïque avec un rendement de 72 %.

$$CH_2=CH-(CH_2)_8-COOH + S + H_2 \xrightarrow{Re_2S_7} CH_3-\underset{\displaystyle SH}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_8-COOH$$

Ce composé n'est pas décrit dans la littérature mais on connait son isomère, l'acide mercapto-11 undécanoïque. On le prépare par addition d'acide thioacétique sur la double liaison terminale de l'acide undécylénique, en présence d'un peroxyde organique ou sous l'influence de la lumière ultra-violette, puis par saponification de l'ester ainsi obtenu (18, 26). Nous avons vérifié que ce composé était différent du mercapto-acide obtenu par hydrosulfuration.

T = 250-270°. Dans ce cas, l'hydrogène sulfuré formé réagit avec les deux fonctions. On observe également la réduction de la double liaison. On obtient un mélange d'undécanethiol-1 et d'undécanedithiol-1,10 :

$$CH_2=CH-(CH_2)_8-COOH + S + 4\,H_2 \xrightarrow{Re_2S_7} CH_3-(CH_2)_{10}-SH + 2\,H_2O$$

$$CH_2=CH-(CH_2)_8-COOH + 2\,S + 4\,H_2 \xrightarrow{Re_2S_7} CH_3-\underset{\displaystyle SH}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_9-SH + 2\,H_2O$$

L'undécanethiol-1 est généralement préparé à partir du bromure correspondant et de la thiourée (36). On ne trouve pas, dans la littérature, de travaux relatifs à l'undécanedithiol-1,10.

1.212 - Action de l'hydrogène sulfuré en présence d'heptasulfure de rhénium.

T = 180-200°. Après réaction le contenu de la bombe a pris une coloration rouge. On peut isoler l'acide mercapto-10 undécanoïque avec un rendement de 20 %. On obtient également un composé dont l'analyse correspond à peu près à celle du sulfure de (di) hydroxycarbonyl-10 décyle-2.

I-213 - Action de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

T = 250-270°. Dans ce domaine de température, la fonction acide est en majeure partie hydrosulfurée, la double liaison est hydrogénée. On obtient l'undécanethiol-1 avec un rendement de 52 %. On ne décèle pas, dans les résidus de distillation, de dimercaptan.

$$CH_2=CH-(CH_2)_8-COOH + H_2S + 3\,H_2 \xrightarrow{Re_2S_7} CH_3-(CH_2)_{10}-SH + 2\,H_2O$$

I-22 - Acide oléique : $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

La double liaison est située au milieu de la chaîne carbonée et on doit s'attendre à une réactivité plus faible de cette fonction dans les réactions d'addition.

I-221 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

T = 180-200°. Dans ces conditions, l'acide oléique ne réagit pratiquement pas. Après réaction on retrouve l'acide de départ et une faible quantité d'acide stéarique ($\simeq$ 1 %). Les acides mercapto-7 (ou 8) octadécanoiques ont été obtenus par action de l'acide thioacétique sur l'oléate de méthyle (26).

T = 250-270°. On obtient, l'octadécanethiol-1 avec un rendement de 66 %. La fonction éthylénique est totalement hydrogénée ; on ne trouve comme sous produit que l'acide octadécanoique:

$$C_{18}H_{33}COOH + S + 4\,H_2 \xrightarrow{Re_2S_7} C_{18}H_{37}-SH + 2\,H_2O$$

Le spectre I.R. du mercaptan obtenu est identique à celui de l'octadécanethiol-1 préparé par hydrosulfuration de l'acide stéarique en présence d'hydrogène.

I-222 - Action de l'hydrogène sulfuré en présence d'heptasulfure de rhénium.

T = 180-200°. Dans ces conditions, la réaction d'hydrosulfuration de la double liaison n'a pas lieu ; on retrouve l'acide de départ.

I-223 - Action de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

T = 250-270°. On obtient l'octadécanethiol-1 avec un rendement de 40 %.

I-3 - Acide adipique.

Par action du soufre et de l'hydrogène, l'acide adipique conduit à la formation d'hexanedithiol-1,6 avec un rendement de 30 %.

$$HOOC-(CH_2)_4-COOH + 2\,S + 6\,H_2 \xrightarrow{Re_2S_7} HS-(CH_2)_6-SH + 4\,H_2O$$

La réaction est effectuée dans les mêmes conditions que pour la préparation des mercaptans à partir des monoacides saturés. L'hexanedithiol-1,6 a été préparé dans des travaux antérieurs (25) par action de la thiourée ou d'un sulfhydrate alcalin sur le dibromo-1,6 hexane.

II - ESTERS.

D'après LAGOS VON SZESZICH (38), l'action du soufre ou de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène en présence de catalyseur, sur les esters, conduit à la formation d'un mélange de mercaptans.

$$R_1-COO-R_2 + 2\,H_2S + 2\,H_2 \longrightarrow R_1-CH_2SH + R_2-SH + 2\,H_2O$$

L'auteur cite comme exemple le traitement, à l'autoclave, du propionate d'éthyle par le soufre et l'hydrogène, en présence de sulfure de molybdène. La température de réaction est de 300°. Il obtient un mélange de propanethiol-1 et d'éthanethiol avec un rendement de 19,2 %.

Nous avons étudié la préparation de mercaptans à partir d'esters aliphatiques sur quelques exemples. L'emploi de l'heptasulfure de rhénium nous a permis d'obtenir de meilleurs résultats tout en utilisant des conditions opératoires moins sévères. Les limites suivantes ne seront jamais dépassées.

Température max. = 250-260°

Pression max. = 120 atm. à 250°
Durée de réaction = 4-5 heures.

Nous avons traité successivement les composés suivants : laurate de méthyle, trilaurate, tripalmitate, monostéarate de glycérine.

II-1 - Laurate de méthyle.

$$C_{11}H_{23}-COOCH_3 + 2\,S + 4\,H_2 \xrightarrow{Re_2S_7} C_{11}H_{23}-CH_2SH + CH_3SH + 2\,H_2O$$

La réaction donne naissance essentiellement au dodécanethiol-1, obtenu avec un rendement de 40 %. Il est isolé par distillation sous forme d'un mélange contenant 80 % de mercaptan.

Le laurate de méthyle et le dodécanethiol-1 ayant des températures d'ébullition voisines (laurate de méthyle $Eb_{18} = 165°$; dodécanethiol-1 $Eb_{15} = 145°$), on peut saponifier l'ester restant après la réaction d'hydrosulfuration.

II-2 - Glycérides.

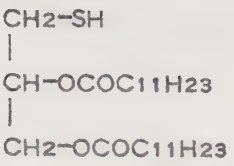
Par action du soufre et de l'hydrogène dans les conditions déjà citées, les esters du glycérol donnent naissance aux mercaptans. Une réaction complète devrait s'écrire :

$$\begin{array}{l} CH_2-OCOR \\ | \\ CH-OCOR \\ | \\ CH_2-OCOR \end{array} + 6\,S + 12\,H_2 \xrightarrow{Re_2S_7} \begin{array}{l} CH_2-SH \\ | \\ CH-SH \\ | \\ CH_2-SH \end{array} + 3\,RCH_2SH + 6\,H_2O$$

En fait, la réaction est incomplète; on n'isole pas de propanetrithiol. On obtient le thiol du type RCH_2SH et un mélange de produits lourds donnant les réactions positives du groupe SH, et correspondant certainement à la substitution d'un ou deux groupes OCOR par un ou deux groupes SH dans la molécule de glycéride.

Dans cette étude, nous nous sommes limité à la préparation du mercaptan RCH_2SH.

II-21 - Trilaurate. On obtient dans ce cas, un produit titrant 80 % de dodécanethiol-1 (rendement en mercaptan : 40 %). Une fraction lourde a été isolée, elle pourrait contenir 87 % d'un thiol de formule :



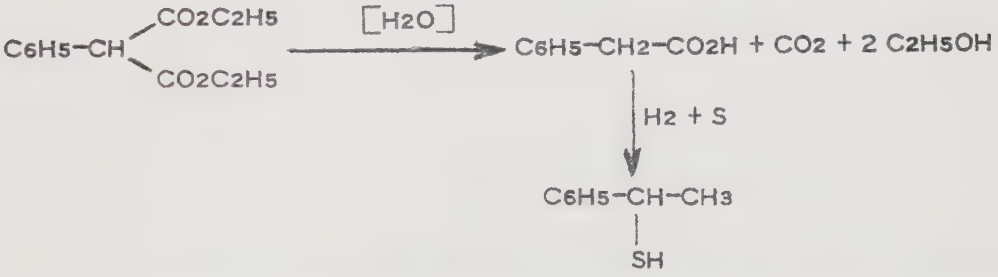
L'étude n'a pas été poursuivie.

II-22 - Tripalmitate. La réaction conduit à l'hexadécanethiol-1 avec un rendement de 15 % sous forme d'un produit titrant 74 % de mercaptan.

II-23 - Monostéarate. L'octadécanethiol-1 est obtenu avec un rendement de 36 % (dosage du mercaptan dans le mélange obtenu par distillation : 86 %).

II-3 - Phénylmalonate d'éthyle.

L'hydrosulfuration de cet ester a été réalisée pour essayer de préparer le phényl-2 propanedithiol-1,3. Par oxydation de ce dernier nous aurions pu obtenir le phényl-4 dithiolane-1,2. En fait nous avons obtenu le phényl-1 éthanethiol avec un rendement de 20 %. Ce produit résulte probablement de la suite des réactions suivantes :



L'eau qui permet de réaliser l'hydrolyse se forme initialement par hydrosulfuration de l'ester, en donnant peut-être un peu de phényl-2 propanedithiol-1,3. Elle est ensuite formée par hydrosulfuration des produits de l'hydrolyse. Le phényl-1 éthanethiol avait déjà été préparé par ARETOS par hydrosulfuration de l'acétophénone (2).

* *

*

PARTIE EXPERIMENTALE

I - ACIDE CARBOXYLIQUE.

I-1 - Monoacides saturés.

I-11 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Mode opératoire général :

On utilise une bombe de 1 l. Les réactifs sont pris dans les proportions suivantes :

Acide gras : 1 mol.g
Soufre : 3 at.g
Hydrogène : 5-6 mol.g
Catalyseur : 1,5 g de Re_2S_7 pour 50 g d'acide.

On n'utilise pas de solvant.

On note au cours de la réaction les températures et les pressions suivantes :

Acide	T°	Pression (kg/cm²)		Durée (h.)
		A froid	Maximum	
Hexanoïque	250	40	80	4
Octanoïque	250	40	70	4
Décanoïque	250	40	75	4
Dodécanoïque	260	45	75	6
Tétradécanoïque	270	45	90	5
Hexadécanoïque	270	40	85	5
Octadécanoïque	260	45	80	7

Le contenu de la bombe, liquide ou solide, est additionné d'éther sulfurique puis filtré. On récupère ainsi le catalyseur qui pourra être uti-

lisé à nouveau. L'eau qui s'est formée au cours de la réaction est décantée ; la phase organique est lavée plusieurs fois avec une solution diluée de carbonate de potassium ou d'ammonium, pour éliminer l'acide qui n'a pas réagi. On lave à l'eau jusqu'à neutralité, sèche sur sulfate de sodium anhydre et on évapore l'éther. Le mercaptan est alors distillé.

Les eaux de lavage au carbonate alcalin sont acidifiées par une solution diluée d'acide chlorhydrique et extraites à l'éther. La couche éthérée est décantée, lavée à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de sodium anhydre. On évapore l'éther et distille l'acide.

Les acides gras nous ont été fournis par les laboratoires du Bois de Boulogne.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau IV (p. 49).

I-12 - Action de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Mode opératoire général :

On utilise une bombe de 1 l.

Les réactifs sont pris dans les proportions suivantes :

Acide gras : 1 mol.g
Hydrogène sulfuré : 3 mol.g
Hydrogène : 2-3 mol.g
Catalyseur : 1,5 g de Re_2S_7 pour 50 g d'acide.

On n'utilise pas de solvant.

Les températures et les pressions sont notées au cours de la réaction.

Acides	T°	Pression (kg/cm²)		Durée (h)
		A froid	Maximum	
Hexanoïque	270	45	120	4
Octanoïque	270	45	140	3 1/2
Décanoïque	250	40	130	4
Dodécanoïque	250	40	140	4 1/2
Tétradécanoïque	260	40	140	4
Hexadécanoïque	260	40	120	4 1/2
Octadécanoïque	260	40	140	3 1/2

TABLEAU IV

Exp.	Réactifs utilisés		Caractéristiques du produit isolé par distillation			Mercaptan (Rdt)
			Eb/mm Hg	n_D^{20}	% RSH	
1	Ac.Hexanoïque Soufre Hydrogène Re_2S_7	50 g 64 g 40 l 1,5 g	147-8/760	1,4490	80	hexanethiol-1 (50)
2	Ac.Octanoïque Soufre Hydrogène Re_2S_7	40 g 32 g 40 l 1,5 g	83-4/16	1,4523	91	octanethiol-1 (57)
3	Ac.Décanoïque Soufre Hydrogène Re_2S_7	50 g 40 g 40 l 1,5 g	110/15	1,4560	87,5	décanethiol-1 (50)
4	Ac.Dodécanoïque Soufre Hydrogène Re_2S_7	50 g 24 g 45 l 1,5 g	98-9/0,5	1,4580	87,5	dodécanethiol-1 (50)
5	Ac.Tétradécanoïque Soufre Hydrogène Re_2S_7	57 g 32 g 45 l 1,5 g	118/0,5	1,4605	83,5	tétradécanethiol-1 (58)
6	Ac.Hexadécanoïque Soufre Hydrogène Re_2S_7	50 g 30 g 40 l 1,5 g	125/0,5	-	75,7	hexadécanethiol-1 (50)
7	Ac.Octadécanoïque Soufre Hydrogène Re_2S_7	70 g 32 g 45 l 1,5 g	144-5/0,4	-	85	octadécanethiol-1 (57)

Après réaction, le contenu de la bombe est traité comme précédemment.

Les résultats sont groupés dans le tableau V (p. 51).

Dérivés cristallisés.

Par action du dinitro-2,4 chlorobenzène sur les mercaptans nous avons obtenu les dinitro-2,4 (alkylthio) benzènes. Par oxydation de ces sulfures nous avons préparé les sulfones correspondantes. Ces dérivés ont déjà été préparés (31).

- hexanethiol-1 :

- Dinitro-2,4 (hexylthio) benzène. Cristaux jaunes. F = 73°.

Analyse : $C_{12}H_{16}N_2O_4S$: Calc. % : C 50,69 H 5,66
Tr. : 50,72 5,71.

- Dinitro-2,4 phényl (hexyl) sulfone. Cristaux blancs. F = 97°.

Analyse : $C_{12}H_{16}N_2O_6S$: Calc. % : C 45,56 H 5,09
Tr. : 45,53 5,03.

- octanethiol-1 :

- Dinitro-2,4 (octylthio) benzène. Cristaux jaunes. F = 78°.

Analyse : $C_{14}H_{20}N_2O_4S$: Calc. % : C 53,83 H 6,44
Tr. : 54,04 6,46.

- Dinitro-2,4 phényl (octyl) sulfone. Cristaux blancs. F = 98°.

Analyse : $C_{14}H_{20}N_2O_6S$: Calc. % : C 48,83 H 5,85
Tr. : 49,00 5,73.

- décanethiol-1 :

- Dinitro-2,4 (décylthio) benzène. Cristaux jaunes. F = 84°.

Analyse : $C_{16}H_{24}N_2O_4S$: Calc. % : C 56,45 H 7,10
Tr. : 56,55 6,98.

- Décyl (dinitro-2,4 phényl) sulfone. Cristaux blancs. F = 92°.

Analyse : $C_{16}H_{24}N_2O_6S$: Calc. % : C 51,59 H 6,49
Tr. : 51,71 6,34.

- dodécanethiol-1 :

- Dinitro-2,4 (dodécylthio) benzène. Cristaux jaunes. F = 89°.

TABLEAU V

Exp.	Réactifs utilisés		Caractéristiques du produit isolé par distillation			Mercaptan (Rdt)
			Eb/mm Hg	n_D^{20}	% RSH	
1	Ac.Hexanoïque Hydrogène sulfuré Hydrogène Re_2S_7	40 g 20 g 45 l 1,5 g	56-8/15	1,4450	84	hexanethiol-1 (50)
2	Ac.Octanoïque Hydrogène sulfuré Hydrogène Re_2S_7	50 g 30 g 45 l 1,5 g	83-4/16	1,4523	89,5	octanethiol-1 (57)
3	Ac.Décanoïque Hydrogène sulfuré Hydrogène Re_2S_7	50 g 25 g 40 l 1,5 g	112-3/15	1,4560	91	décanethiol-1 (58)
4	Ac.Dodécanoïque Hydrogène sulfuré Hydrogène Re_2S_7	50 g 33 g 40 l 1,5 g	95-6/0,5	1,4580	83,5	dodécanethiol-1 (55)
5	Ac.Tétradécanoïque Hydrogène sulfuré Hydrogène Re_2S_7	57 g 25 g 40 l 1,5 g	115-8/0,5	1,4600	80	tétradécanethiol-1 (60)
6	Ac.Hexadécanoïque Hydrogène sulfuré Hydrogène Re_2S_7	50 g 20 g 40 l 1,5 g	125/0,5	-	73	hexadécanethiol-1 (54)
7	Ac.Octadécanoïque Hydrogène sulfuré Hydrogène Re_2S_7	70 g 25 g 40 l 1,5 g	145-50/0,5	-	83,5	octadécanethiol-1 (61)

Analyse : $C_{18}H_{28}N_2O_4S$: Calc. % : C 58,67 H 7,66
Tr. : 58,85 7,69.

- Dinitro-2,4 phényl (dodécyl) sulfone. Cristaux blancs. F = 100°.

Analyse : $C_{18}H_{28}N_2O_6S$: Calc. % : C 53,98 H 7,04
Tr. : 53,82 7,08.

- tétradécanethiol-1 :

- Dinitro-2,4 (tétradécylthio) benzène. Cristaux jaunes. F = 93-94°.

Analyse : $C_{20}H_{32}N_2O_4S$: Calc. % : C 60,57 H 8,13
Tr. : 60,76 7,99.

- Dinitro-2,4 phényl (tétradécyl) sulfone. Cristaux blancs. F = 104°.

Analyse : $C_{20}H_{32}N_2O_6S$: Calc. % : C 56,06 H 8,52
Tr. : 56,12 7,35.

- hexadécanethiol-1 :

- Dinitro-2,4 (hexadécylthio) benzène. Cristaux jaunes. F = 98°.

Analyse : $C_{22}H_{36}N_2O_4S$: Calc. % : C 62,23 H 8,52
Tr. : 62,17 8,49.

- Dinitro-2,4 phényl (hexadécyl) sulfone. Cristaux blancs. F = 105°.

Analyse : $C_{22}H_{36}N_2O_6S$: Calc. % : C 57,87 H 7,94
Tr. : 58,07 7,58.

- octadécanethiol-1 :

- Dinitro-2,4 (octadécylthio) benzène. Cristaux jaunes. F = 97,5°.

Analyse : $C_{24}H_{40}N_2O_4S$: Calc. % : C 63,68 H 8,90
Tr. : 63,48 8,79.

- Dinitro-2,4 phényl (octadécyl) sulfone. Cristaux blancs. F = 107°.

Analyse : $C_{24}H_{40}N_2O_6S$: Calc. % : C 59,49 H 8,25
Tr. : 59,59 7,98.

Réactions diverses effectuées sur des monoacides saturés.

- Action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide caprylique en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 50 g d'acide caprylique, 40 g d'hydrogène

sulfuré, 1,5 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 240°
Durée : 4 h
Pression maximum : 30 kg/cm².

Le contenu de l'autoclave, coloré en jaune foncé, est distillé. On récupère l'acide caprylique. $Eb_{0,3} = 77,5°$. $n_D^{20} = 1,4530$.

Analyse : $C_{16}H_{16}O_2$: Calc. % : C 66,63 H 11,18
Tr. : 66,60 10,86.

- Action du soufre et de l'hydrogène sur l'acide laurique en présence d'heptasulfure de rhénium à température supérieure à 300°.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 30 g d'acide laurique, 14 g de soufre, 30 l environ d'hydrogène, 1,5 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 300 à 340°
Durée : 4 h.

Par rectification du produit de la réaction on isole du dodécane :

$Eb_{15} = 92-93°$. $n_D^{20} = 1,4210$ (5). Rdt = 80 %.

I-2 - Monoacides éthyléniques.

I-21 - Acide undécylénique.

I-211 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Expérience 1 - Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 90 g d'acide undécylénique, 50 g de soufre, 45 l environ d'hydrogène, 1,5 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 180-190°
Durée : 4 h.

On ajoute de l'éther au contenu de la bombe et filtre le catalyseur. Le produit réactionnel est distillé. On obtient l'acide mercapto-10 undécanoïque ; il se présente sous forme de cristaux blancs qui sont cristallisés 3 fois dans l'éther de pétrole :

$Eb_{0,6} = 150°$. F = 42°. % RSH = 100 %. Rdt = 71,5 %.

Analyse : $C_{11}H_{22}O_2S$: Calc. % : C 60,55 H 10,15
Tr. : 60,61 10,13.

Expérience 2 - Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 90 g d'acide undécylénique,

60 g de soufre, 70 l environ d'hydrogène, 2 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 250°
Durée : 4 h.

Le contenu de la bombe est filtré après addition d'éther sulfurique, puis lavé trois fois avec une solution de carbonate de potassium. On lave, ensuite, à l'eau jusqu'à neutralité, sèche sur sulfate de sodium anhydre et évapore l'éther. Par distillation on sépare l'undécanethiol-1 et l'undécanedithiol-1,10.

- Undécanethiol-1 :

Eb_{10} = 118-119°. n_D^{20} = 1,4620 (29). % RSH = 92 %. Rdt = 15 %.

- Undécanedithiol-1,10 :

Eb_{10} = 176-180°. n_D^{20} = 1,4900. % RSH = 90 %. Rdt = 23 %.

Undécyl(dinitro-2,4 phényl) sulfone (31).

Cristaux blancs. F = 97°.

Analyse : $C_{17}H_{26}N_2O_6S$: Calc. % : C 52,83 H 6,78
Tr. : 52,96 6,85.

Acide acétylthio-11 undécanoique (18).

Dans un ballon de 250 cm³, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brôme, on met 14 g d'acide thioacétique et 1 g de peroxyde de benzoyle. On ajoute lentement 20 g d'acide undécylénique ; on ne remarque pas de dégagement de chaleur. La réaction est alors poursuivie en chauffant pendant 4 heures au bain-marie, et en ajoutant de temps en temps quelques milligrammes de peroxyde de benzoyle. Après refroidissement, on reprend le contenu du ballon (qui est solide) par 100 cm³ d'éther sulfurique ; on lave trois fois avec une solution de bicarbonate de sodium, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, l'éther est évaporé et le produit cristallisé deux fois dans l'éther de pétrole. On obtient 24 g d'acide acétylthio-11 undécanoïque.

F = 57-58°. Rdt = 84 %.

Acide mercapto-11 undécanoïque.

On traite 20 g du composé précédent par 9 g de potasse en pastilles dans 100 cm³ d'alcool, pendant 3 heures à l'ébullition. Après réaction, on ajoute un égal volume d'acide chlorhydrique à 10 % et on extrait à l'éther. La couche organique est décantée, lavée à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de sodium anhydre. L'éther est évaporé au bain-marie, et on obtient 13 g d'acide mercapto-11 undécanoïque brut, après une cristallisation dans l'éther de pétrole ; soit avec un rendement de 80 %.

La purification du produit ne peut pas être poursuivie par cristallisation dans l'éther de pétrole, car il s'oxyde progressivement en disulfure.

Nous avons préparé ce disulfure par oxydation à l'iode du mercaptoacide : plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole ont donné des cristaux blancs. F = 92° (14).

Analyse : $C_{22}H_{42}O_4S_2$:	Calc. % :	C 60,78	H 9,47	
	Tr. :	61,02	9,63.	

I-212 - Action de l'hydrogène sulfuré en présence d'heptasulfure de rhénium.

Expérience 1 - Réactifs utilisés (bombe de 1 l) :90 g d'acide undécylénique, 58 g d'hydrogène sulfuré, 3 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 180-200°
Durée : 4 h.

On traite le contenu de la bombe comme ci-dessus (I-211, expérience 1). Par distillation on isole l'acide mercapto-10 undécanoïque. F = 40-41° (éther de pétrole) avec un rendement de 20 %.

Le résidu (35 g) coloré en rouge a été analysé. Sa teneur en soufre assez faible, montre qu'il doit contenir une quantité importante de sulfure de (di) hydroxycarbonyl-9 décyle-2. $n_D^{20} = 1,473$.

Analyse : $C_{22}H_{42}O_4S$:	Calc. % :	C 65,62	H 10,51	S 7,96
	Tr. :	64,15	9,97	9,01.

Expérience 2 - Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 60 g d'acide undécylénique, 34 g d'hydrogène sulfuré, 40 l environ d'hydrogène, 2 g de catalyseur.

Conditions de la réaction :Température : 250°
Durée : 3 h.

Le contenu de la bombe est traité comme dans le cas de l'hydrosulfuration, par le soufre et l'hydrogène (I-211, expérience 2). On obtient essentiellement l'undécanethiol-1 avec un rendement de 52 %.

$Eb_{15} = 130-135°$. $n_D^{23} = 1,4595$ (29). % RSH = 86 %.

I-22 - Acide oléïque.

I-221 - Action du soufre et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Expérience 1 - Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 120 g d'acide oléïque, 60 g de soufre, 50 l environ d'hydrogène, 2 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 180-200°
Durée : 4 h.

Après réaction, le contenu de la bombe, liquide, est distillé. On obtient 11 g d'acide stéarique (F = 66-69°) (8), et l'acide oléïque de départ.

Expérience 2 - Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 60 g d'acide oléïque, 25 g de soufre, 45 l environ d'hydrogène, 1,5 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 250°
Durée : 4 h.

Le contenu de la bombe est traité suivant la façon habituelle, et on obtient l'octadécanethiol-1 avec un rendement de 66 %, ainsi qu'une petite quantité d'acide stéarique (10 %).

$Eb_{0,5}$ = 150-155°. % RSH = 92 %.

Nous avons préparé le dinitro-2,4 (octadécylthio) benzène. F = 97° (31).

I-222 - Action de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 60 g d'acide oléïque, 30 g d'hydrogène sulfuré, 40 l environ d'hydrogène, 2 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 250°.
Durée : 4 h.

On obtient l'octadécylmercaptan avec un rendement de 40 %, et de l'acide stéarique (Rdt = 30 %).

Nous avons préparé le disulfure correspondant, par oxydation en présence d'iode. F = 57-58° (33).

Analyse : $C_{36}H_{74}S_2$: Calc. % : C 75,71 H 12,86
Tr. : 75,89 12,67.

I-3 - Diacide saturé : Acide adipique.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 40 g d'acide adipique, 40 g de soufre, 50 l environ d'hydrogène, 1,5 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 260°
Durée : 4 h.

Le produit isolé par distillation a les caractéristiques suivantes :

$Eb_{15} = 120°$. $n_D^{23} = 1,507$ (25).

Le rendement en produit titrant 72,5 % d'hexanedithiol-1,6 est de 30 %.

Le dinitro-2,4 chlorobenzène n'a pas donné de dérivé cristallisé avec ce composé.

II - ESTERS.

II-1 - Laurate de méthyle.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 70 g de laurate de méthyle, 32 g de soufre, 60 l environ d'hydrogène, 3 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 250°
Durée : 4 h.

Le contenu de la bombe est additionné d'alcool à 96 % et filtré. On note une forte odeur de méthanethiol. On ajoute au filtrat, une solution de 18 g de potasse dans 150 cm^3 d'alcool à 96 % et on porte au reflux pendant deux heures. Après addition de 200 cm^3 d'eau, on extrait à l'éther. La couche organique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de sodium anhydre. On obtient par distillation le dodécanethiol-1 avec un rendement de 40 %.

$Eb_{15} = 143-145°$. $n_D^{20} = 1,4570$ (29). % RSH = 84 %.

II-2 - Glycérides.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 0,25 mol.g de glycéride, 1,5 at.g de soufre, 3 mol.g d'hydrogène, 3 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 250°
Durée : 4 h.

Le produit réactionnel est additionné d'éther, filtré et lavé avec une solution de carbonate de potassium pour éliminer l'acide qui pourrait être formé. On lave ensuite à l'eau jusqu'à neutralité, sèche sur sulfate de sodium anhydre et distille.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau VI (p. 58).

Par oxydation des thiols par l'iode, en milieu alcoolique, nous avons préparé les bisulfures correspondants :

- Bisulfure de dodécyle : F = 33-34° (33) (alcool éthylique).

Analyse : $C_{24}H_{50}S_2$: Calc. % : C 71,64 H 12,43
Tr. : 71,71 12,16.

TABLEAU VI

Exp.	Réactifs utilisés		Caractéristiques du produit isolé par distillation			Mercaptan (Rdt)
			Eb/mm Hg	n_D^{20}	% RSH	
1	Trilaurate Soufre Hydrogène Catalyseur	71 g 64 g 60 l 3 g	140-5/15	1,457	80	dodécanethiol-1 (40)
2	Tripalmitate Soufre Hydrogène Catalyseur	80 g 32 g 50 l 3 g	140-5/0,3	-	74	hexadécanethiol-1 (15)
3	Monostéarate Soufre Hydrogène Catalyseur	90 g 50 g 70 l 3 g	160-5/0,6	-	86	octadécanethiol-1 (36)

- Bisulfure d'hexadécyle (33) : F = 51-52° (alcool éthylique).

Analyse : $C_{32}H_{66}S_2$: Calc. % : C 74,65 H 12,92
Tr. : 74,63 12,79.

- Bisulfure d'octadécyle (33) : F = 56-57° (alcool éthylique).

Analyse : $C_{36}H_{74}S_2$: Calc. % : C 75,71 H 12,86
Tr. : 75,51 12,65.

II-3 - Phénylmalonate d'éthyle.

Le diester de départ est préparé d'après (28).

Eb_{15} = 164-168°. n_D^{22} = 1,4910.

On le traite par le soufre et l'hydrogène.

Réactifs utilisés (bombe de 1 l) : 50 g de phénylmalonate d'éthyle, 64 g de soufre, 70 l environ d'hydrogène, 3 g de catalyseur.

Conditions de la réaction : Température : 250°
Durée : 4 h.

Par traitement du mélange réactionnel selon le mode opératoire décrit plus haut (II-2), on isole par distillation une fraction ayant les caractéristiques suivantes :

$Eb_{15} = 102\text{-}103°$. $n_D^{23} = 1,5510$.

Par action du dinitro-2,4 chlorobenzène, on obtient le dinitro-2,4 (phényl-1 éthylthio) benzène. F = 94,5° (2) (alcool).

Analyse : $C_{14}H_{12}N_2O_4S$	: Calc. % :	C 55,26	H 3,98	N 9,21
	Tr. :	55,17	4,05	9,11
		55,43	4,14	9,08.

La fraction isolée par distillation contient donc du phényl-1 éthanethiol-1 % RSH = 80 %. Rdt = 20 %.

On met en évidence la formation d'éthanethiol $Eb_{760} = 34°$; dinitro-2,4 (éthylthio) benzène. F = 115° (31).

* *

*

Remarque sur les spectres infra-rouges des mercaptans.

Les mercaptans sont caractérisés dans l'infrarouge par une bande faible attribuée à la vibration SH, et située entre 2600 et 2550 cm^{-1} (10). Une autre bande apparaît entre 700 et 600 cm^{-1}, elle est due à la vibration CS, mais sa position est assez variable.

Les spectres des mercaptans que nous avons préparés ont été déterminés à l'aide d'un spectographe "Perkin Elmer 21". La bande SH à 2600 - 2550 cm^{-1} n'apparaît pas dans les conditions courantes de présentation de l'échantillon (film entre lames de chlorure de sodium). Dans le cas du dodécanethiol-1, nous avons enregistré plusieurs spectres dans cette région avec une cellule à épaisseur variable, on observe effectivement deux bandes faibles à 2590 cm^{-1} et 2540 cm^{-1} dès que l'épaisseur dépasse 0,15 mm; fig. 4 (p. 61).

* *

*

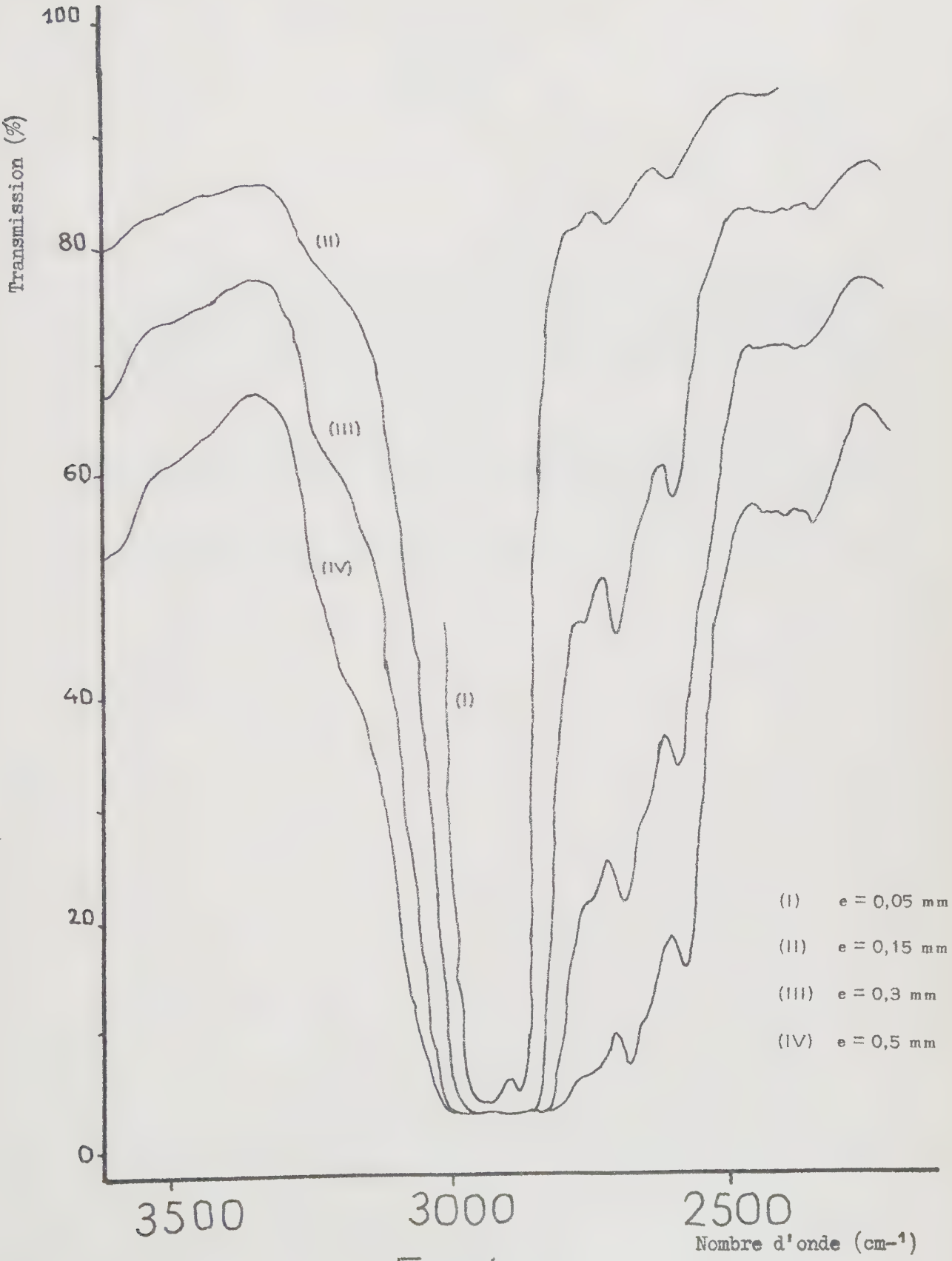

100
80
60
40
20
0
Transmission (%)
(II)
(III)
(IV)
(I)
(I) e = 0,05 mm
(II) e = 0,15 mm
(III) e = 0,3 mm
(IV) e = 0,5 mm
3500
3000
2500
Nombre d'onde (cm-1)

Fig.4

CONCLUSION

Cette étude a permis de préciser les propriétés catalytiques de l'heptasulfure de rhénium dans les réactions d'hydrosulfuration utilisant l'hydrogène sulfuré, le soufre et l'hydrogène ou un mélange d'hydrogène et de soufre ou d'hydrogène sulfuré. Ces réactions permettent de préparer des mercaptans à partir de composés organiques simples : carbures éthyléniques, alcools, aldéhydes, cétones, acides, esters.

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus dans les réactions d'hydrosulfuration des alcools et des acides. L'heptasulfure de rhénium présente une activité supérieure à celle des catalyseurs déjà utilisés.

Malgré son prix de revient élevé il peut avoir un intérêt dans la synthèse industrielle des mercaptans.

* *

*

BIBLIOGRAPHIE

1 - A.M. ALVADERO (to E.I. DUPONT de NEUMOURS et Co.) - Brit. 578.124, June 17, 1946 - U.S. 2.402.586, June 25, 1946.

2 - C. ARETOS - Thèse Caen, 1958.

3 - W.J. BARTLEY - Thèse Provo, Utah, 1958.

4 - BEILSTEIN - Organische Chemie , 6, 8.

5 - BEILSTEIN - Ibid. 1, II, 133.

6 - BEILSTEIN - Ibid. 1, II, 443.

7 - BEILSTEIN - Ibid. 1, II, 463.

8 - BEILSTEIN - Ibid. 2, II, 346.

9 - R.T. BELL (to Pure Oil Co.) - U.S. 2.441.385, May 11, 1948.

10 - L.J. BELLAMY - The infrared spectra of complex molecules. Methuen et Co Ltd. (London) 1st Ed. 1954, p. 289.

11 - R.W. BOST, J.O. TURNER, R.D. NORTON - J.amer.chem.Soc., 1932, 54, 1985-7.

12 - B.P. 358.180 (1930) - B.P. 362.354 (1930).

13 - H.S. BROADBENT, L.H. SLAUGH, N.L. JARVIS - J.amer.chem.Soc., 1954, 76, 1519-23.

14 - A. COHEN - J.chem.Soc., 1932, 593.

15 - D.W. COHEN, Wm.H.HEARN, J.O. KAMLET (to crown zellerbach corps). U.S.2.925. 442, Feb. 16, 1960.

16 - Dr. Ing. M. CONTANTINESCU, Ing. T. CONTANTINESCU - Petrole si gaze, 1959, 7, 298-304.

17 - ESSO STANDARD - Bulletin technique.

18 - I.G. FARBENIND A.G. - Bel. 448.962, 27 Fev. 1943.

19 - H.O. FOLKINS, C. LAKE, E.L. MILLER (to pure oil Co) - U.S. 2.820.060 - 2.820.061 - 2.820.062, Jan. 14, 1958.

20 - M.W. FARLOW, W.A. LAZIER, F.K. SIGNAIGO - Ind.Engng.Chem., 1950, 42, 2547.

21 - D. FORE, R.W. BOST - J.amer.chem.Soc., 1937, 59, 2557-8.

22 - O. GAUDIN, N. LOZAC'H - C.R.Acad.Sci., 1947, 224, 577.

23 - W. GEILMANN, H. BODE - Z.anal.Chem., 1950, 130, 222.

24 - D.P. HARNISH, D.A. TARBELL - Ann.Chem., 1949, 968-9.

25 - W.P. HALL, E.E. REID - J.amer.chem.Soc., 1943, 65, 1466-8.

26 - N.H. KOENIG, G.S. SASIN, D. SWERN - J.amer.chem.Soc., 1958, 23, 1525-30.

27 - K.C. LAUGHLIN (to standard oil development Co.) - U.S. 2.514.299 - 2.514.300, July 4, 1950.

28 - P.A. LEVENE, C.M. MEYER - Org.Synth., Coll. Vol. II, p. 288.

29 - E.E. REID - Organic chemistry of bivalent Sulfur, Chemical publishing Co., Ed. 1958, Vol. 1, p. 66

30 - E.E. REID - Ibid. p. 67-8.

31 - E.E. REID - Ibid. p. 164.

32 - E.E. REID - Organic chemistry of bivalent Sulfur, Chemical publishing Co., Ed. 1960, Vol. II, p. 108.

33 - E.E. REID - Organic chemistry of bivalent Sulfur, Chemical publishing Co., Ed. 1960, Vol. III, p. 398.

34 - P. SABATIER, A. MAILLE - C.R.Acad.Sci., 1910, 150, 1217-21.

35 - J.R. SEMPEY, E.E. REID - J.amer.chem.Soc., 1932, 54, 3404-9.

36 - W.V. SMITH - J.amer.chem.Soc., 1946, 68, 2064-9.

37 - D.R. STEVENS, S.C. CAMPS (to Gulf research and development Co.) - U.S. 2.658.900, Nov. 10, 1953.

38 - L.von SZESZICH (to Deutsche Gold und Silber Scheideanstalt vormals Roesler) - Brit. 453.859 - Fr. 804.112 (1936), Ger. 665.370 - U.S. 2.070.761 (1938).

39 - M.W. TAMELE, L.B. RYLAND - Ind.Engng Chem. Anal. Ed. 1936, 8, 16-9.

40 - S. WINSTEIN, N.J. HOLNESS - J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 5562-8.

41 - J.H. WOOD, R.W. BOST - J.amer.chem.Soc., 1937, 59, 1011.

42 - H.A. YOUNG, M.B. YOUNG - J.amer.chem.Soc., 1937, 59, 811-2.
Ibid., 1938, 60, 590-1.

* *

*

VU

Le Président du Jury,

N. LOZAC'H

VU

Le Doyen,

N. LOZAC'H

VU et PERMIS d'IMPRIMER

Caen, le

Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université,

P. DAURE